

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR L'OBTENTION

DU GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

François GRALL

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. F. T.

1^{re} THÈSE — Etude de la formation d'ions complexes dans les solutions
tannantes de sulfate d'alumine et d'alun de chrome.

2^{me} THÈSE — Propositions données par la Faculté.

soutenues le 28 NOV 1951, devant la Commission d'Examen

MM. PRETTE

J. COLONGE

R. PARIS

P. CHAMBARD

Président

Membres du Jury

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR L'OBTENTION

DU GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

François GRALL

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. F. T.

1^{re} THÈSE — Etude de la formation d'ions complexes dans les solutions
tannantes de sulfate d'alumine et d'alun de chrome.

2^{me} THÈSE — Propositions données par la Faculté.

soutenues le 28 NOV 1951, devant la Commission d'Examen

MM. PRETTE

Président

J. COLONGE

R. PARIS

P. CHAMBARD

} Membres du Jury

A MA FEMME

A MES PARENTS

A TOUTE MA FAMILLE

A MES AMIS

---O---

A MONSIEUR LE PROFESSEUR LOUIS MEUNIER

Professeur Honoraire à la Faculté des Sciences de Lyon

Directeur Honoraire de l'Ecole Française de Tannerie

Directeur Honoraire de l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon

Hommage de profond respect.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR LOUIS MAURER

Professeur honoraire à la Faculté des Sciences de Lyon

Directeur honoraire de l'Ecole Française de Tanneries

Directeur honoraire de l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon

Hommage de profond respect.



UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyen

Monsieur DOUIN

Assesseur

Monsieur EYRAUD, calcul différentiel et intégral

Doyen honoraire

Monsieur LONGCHAMBON

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT
DULAC
VANEY
MEUNIER
SIRE
FROMAGEOT
LOCQUIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DOUIN	Botanique
DEJARDIN	Physique
SOLLAUD	Zoologie
THIBAUD	Physique atomique
EYRAUD,	Calcul différentiel et intégral

1900

ANNEE 1900

1900

ANNEE 1900

ANNEE 1900

ANNEE 1900

ANNEE 1900

ANNEE 1900

ANNEE 1900

ANNEE 1900

ANNEE 1900

ANNEE 1900

ANNEE 1900

ANNEE 1900

ANNEE 1900

ANNEE 1900

ANNEE 1900

ANNEE 1900

ANNEE 1900

ANNEE 1900

ANNEE 1900

ANNEE 1900

ANNEE 1900

ANNEE 1900

ANNEE 1900

ANNEE 1900

ANNEE 1900

ANNEE 1900

MM. THORAL	Géologie
DOEUVRE	Chimie organique
PRETTRE	Chimie industrielle
KUHNER	Botanique
COURTY.	Chimie -Physique
CORDIER	Physiologie
MALECOT	Mécanique rationnelle
PARIS	Chimie minérale
VIRET	Géologie
COLONGE	Chimie
AUMERAS	Chimie
De LARAMBERGUE.	Zoologie
BERNARD.	Physique
BENARD	Chimie

Maîtres de conférences et Chargés de cours

MM. MEUNIER	Chimie biologique
GILLES	Botanique
MOUSSA.	Physique
JANIN	Physique
CHATELET	Mathématiques
Mme. CHAIX	Chimie biologique
MM. BRACONNIER	Mathématiques
MENZER	Chimie biologique

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY	Astronomie et Physique supérieure
STRIFFLING	Météorologie
PELLETIER	Géologie
Mme. FIASSON.	Zoologie
MM. WAUTIER	Zoologie
GARRIGUES	Botanique
LESBRES	Chimie
MESNARD	Physique
PENNANEACH	Mathématiques
GAUTHIER, J.	Chimie
MAZENOT	Géologie
GAUTHIER H.	Géologie
MURET	Botanique
FIASSON.	Zoologie

Secrétaire

M. ROUX

1. The first part of the report
describes the general situation
of the country and the
state of the economy.
It also mentions the
main problems which
the government is
facing at present.

2. The second part of the report
deals with the results of the
survey conducted in the
different regions of the
country. It shows that
the situation is not
uniform in all parts of
the country.

3. The third part of the report discusses the

measures which have been
taken to solve the
problems mentioned in the
first part of the report.
It also mentions the
results of these measures.

4. The fourth part of the report
deals with the future
prospects of the country.
It mentions the
main objectives which
the government has set
for itself.

5. The fifth part of the report discusses the

conclusions which have been
drawn from the survey.
It mentions the
main findings of the
survey and the
recommendations which
have been made.
It also mentions the
main points which
have been discussed in
the report.

6. The sixth part of the report
deals with the
conclusions which have
been drawn from the
survey. It mentions the
main findings of the
survey and the
recommendations which
have been made.

Les travaux relatés dans ce mémoire ont été effectués dans les laboratoires de l'Institut de Recherches pour les Industries du Cuir, sous la Direction de Monsieur le Docteur Paul CHAMBARD, Directeur de l'Ecole Française de Tannerie et Président de l'Union Internationale des Sociétés de Chimistes des Industries du Cuir.

Que mon Maître veuille bien trouver ici l'expression de mes sentiments de profonde gratitude pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer et pour l'intérêt constant avec lequel il a bien voulu suivre et guider mes recherches.

Je tiens à remercier M. Robert LOCS pour l'aide qu'il m'a apportée dans mon travail de bibliographie.

Mes remerciements vont également à la Sté. Anonyme de Matières Colorantes et Produits Chimiques Francolor, dont le soutien matériel m'a permis de mener à bien cette étude.

Je remercie Monsieur le Professeur PRETTRE d'avoir bien voulu examiner ce travail et présider mon jury.

Que mes camarades de l'Institut de Recherches pour les Industries du Cuir trouvent ici l'expression de ma sympathie pour l'accueil amical qu'ils m'ont toujours réservé.

-----O-----

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

INTRODUCTION

Longtemps, l'industrie de la tannerie est restée au stade purement empirique: au début du siècle, les tanneurs étaient fiers de leurs "tours de mains" qu'ils conservaient jalousement et se transmettaient comme un secret de famille.

Aujourd'hui, il en va autrement: les industriels ont compris tout l'intérêt qu'ils pouvaient tirer d'un travail effectué suivant des méthodes scientifiques; le mérite en revient à quelques savants tels que PROCTER, STIASNY et MEUNIER, à qui nous nous permettons de rendre un trop modeste hommage. Leurs efforts conjugués ont permis de créer ce nouveau chapitre de la chimie appliquée que l'on désigne couramment sous le nom de chimie-tannerie.

Toutefois, le progrès technique a bien souvent marché plus rapidement que le progrès scientifique proprement dit. Un exemple caractéristique de ce fait nous est donné par le tannage au chrome qui a atteint, dans la pratique, une perfection telle qu'il ne subira sans doute plus de modifications essentielles, alors que l'explication théorique du phénomène comporte encore beaucoup de lacunes.

Il ne faut d'ailleurs pas s'en étonner outre mesure: le chimiste de tannerie dispose, comme matière première, d'un composé mal défini: la peau. La composition et la structure du collagène sont encore si obscures, malgré les grands progrès accomplis ces dernières années, que l'on ne peut, à l'heure actuelle, donner une définition précise du tannage. On doit se contenter d'énumérer les qualités que cette opération doit conférer à la peau, à savoir: imputrescibilité, et résistance à l'hydrolyse, déshydratation partielle et capacité de sécher avec "l'apparence cuir".

Si nous considérons deux morceaux de peau traités dans les mêmes conditions l'un par du sulfate d'alumine basique, l'autre par du sulfate basique de chrome nous constatons que seul ce dernier possède les trois qualités précitées. La peau traitée au sulfate d'alumine basique, au contraire, ne résiste pas à l'hydrolyse: en effet, si nous la trempons dans de l'eau que l'on chauffe progressivement, nous constatons qu'elle se rétracte pour une température voisine de 75°C alors que le cuir au chrome n'est pas altéré, même dans

l'eau bouillante. De plus, la peau traitée au sulfate basique d'alumine, après rinçage, sèchera cornée et translucide, tandis que le cuir au chrome sèchera avec "l'apparence cuir", c'est-à-dire en donnant une substance opaque et souple (par suite de l'individualisation des fibres constitutives). Certains auteurs en ont conclu que le traitement de la peau par les sels d'alumine n'est qu'un "pseudo-tannage". Ceci explique la décadence de ce procédé que l'on réserve actuellement à la fabrication d'articles bien spéciaux. Le tannage au chrome, au contraire, a pris une extension considérable et tient une place importante dans l'économie de tous les grands pays.

Cette différence de comportement des sels d'alumine et de chrome vis à vis de la peau, n'a pas encore reçu d'explication satisfaisante. On l'a attribuée pendant longtemps à la difficulté d'obtenir des sels basiques d'alumine qui soient stables. KUNTZEL et KONIGFELD (1) ont démontré l'erreur de cette assertion. Nous avons pensé que l'étude comparée de la formation d'ions complexes dans les solutions d'alun de chrome et de sulfate d'alumine pourrait contribuer à donner à ce problème une solution acceptable.

Nous avons adopté le plan suivant :

CHAPITRE I - Généralités sur les complexes-Théorie de Werner.

CHAPITRE II- Exposé de la méthode utilisée.

CHAPITRE III-Influence de la température, de la basification et de la concentration.

CHAPITRE IV-Influence de l'addition de sels neutres.

CHAPITRE V- Influence de l'addition de sels organiques.

CONCLUSIONS GENERALES

.....

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES COMPLEXES
RAPPEL DE LA THEORIE DE WERNER

C'est RECOURA (2) qui, par ses travaux sur les diverses variétés de chlorure chromique a, pour la première fois, entrepris une étude sérieuse des complexes de chrome. Cette étude a été reprise et complétée par de nombreux auteurs. WERNER (3), a édifié une théorie universellement admise pour expliquer la formation des complexes minéraux. Un de ses élèves, STIASNY (4), et ses collaborateurs, en ont fait l'application aux solutions de tannage au chrome.

Par contre, l'étude des complexes dans les solutions aqueuses des sels d'alumine a été beaucoup moins poussée; peu d'auteurs ont abordé ce problème dans son ensemble. On ne peut guère citer que les travaux de KUNTZEL, RIESS et KONIGFELD (5) sur l'étude comparée des solutions de sels d'alumine et de chrome.

RAPPEL DE LA THEORIE DES COMPLEXES DE WERNER

D'après cet auteur, dans les solutions de beaucoup de sels minéraux, il peut exister en plus des radicaux ou des atomes ionisables, reliés à l'atome métallique par "valences primaires", des radicaux, atomes ou molécules, reliés à ce même atome métallique par "valences secondaires". Ceux-ci sont dissimulés à leurs réactifs habituels et leur nombre, qui est constant, constitue le "nombre de coordination" ou encore la "coordinnence" de l'atome métallique.

Nous ne nous étendrons pas sur les mérites de la systématique de WERNER. Nous nous contenterons de rappeler que, par ses travaux, ce savant a donné une interprétation acceptable de ces combinaisons extrêmement nombreuses que sont les complexes moléculaires, et a permis de prévoir l'existence de composés que l'on a pu isoler.

La nature des valences primaires et secondaires est restée longtemps inconnue. Actuellement, la question est encore discutée. Deux théories principales se trouvent en présence: la théorie des échanges électroniques de SIDGWICK et la théorie du champ de force de KOSSEL.

D'après SIDGWICK, les valences primaires seraient des électro-valences ordinaires et les valences secondaires des covalences: covalences normales pour les liaisons entre l'atome métallique et les radicaux et atomes entrant dans le complexe, chacune des deux parties fournissant un électron par paire-covalences de coordination entre les molécules entières et l'atome métallique; dans ce dernier cas, l'atome métallique joue le rôle "d'accepteur" et la molécule entière celui de "donneur", ce qui implique

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF THE HISTORY OF ARTS
AND ARCHITECTURE
1100 EAST 58TH STREET
CHICAGO, ILLINOIS 60637
TEL: 773-936-5000

OFFICE OF THE DEAN
1100 EAST 58TH STREET
CHICAGO, ILLINOIS 60637
TEL: 773-936-5000

STATEMENT OF WORK

The purpose of this statement is to define the scope of work for the project. The project is to be completed by the end of the year. The project is to be completed by the end of the year. The project is to be completed by the end of the year.

The project is to be completed by the end of the year. The project is to be completed by the end of the year. The project is to be completed by the end of the year.

The project is to be completed by the end of the year. The project is to be completed by the end of the year. The project is to be completed by the end of the year.

The project is to be completed by the end of the year. The project is to be completed by the end of the year. The project is to be completed by the end of the year.

pour celle-ci la présence d'une ou plusieurs paires d'électrons libres. Il est à noter qu'une fois le complexe formé, il n'y a plus de différence entre ces deux modes de liaisons: chaque groupement ou molécule est lié à l'atome central par une paire d'électrons.

D'après la théorie de KOSSEL, les liaisons de coordination qui conduisent à la formation de complexes, ne consistent plus en une mise en commun d'électrons, mais en attractions électrostatiques dues à la force du champ électropositif de l'atome central. Ainsi, dans la formation de l'ion complexe (Au Cl₄) suivant la réaction :



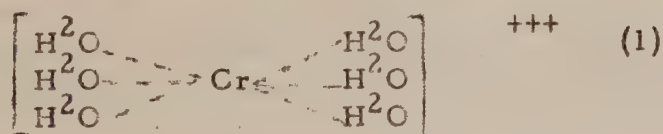
la charge positive de l'ion Au⁺⁺⁺ est si forte qu'il peut attirer un nouvel ion de chlore possédant une charge négative. La théorie électrostatique n'est pas mise en défaut dans le cas des complexes contenant des molécules coordonnées telles que H₂O ou NH₃; en effet, ces molécules étant des dipôles peuvent également être attirées par l'atome métallique. Des ions comme CH⁻ et CN⁻ qui sont des dipôles, seront doublement attirés, du fait de leur charge totale d'une part, et en tant que dipôles de l'autre. La théorie de KOSSEL a le mérite d'expliquer le nombre de coordination qui serait un nombre spatial (Raumzahl), la coordination étant limitée par la place disponible autour de l'atome central; cette limitation n'est pas explicable dans la théorie de Sidgwick. Par contre, celle-ci permet de comprendre le fait de la stabilisation de la valence lors de la formation des complexes moléculaires.

En somme, l'on peut dire que les théories électronique et électrostatique sont en quelque sorte complémentaires.

APPLICATION DE LA THEORIE DE WERNER AUX SOLUTIONS CHROMIQUES:

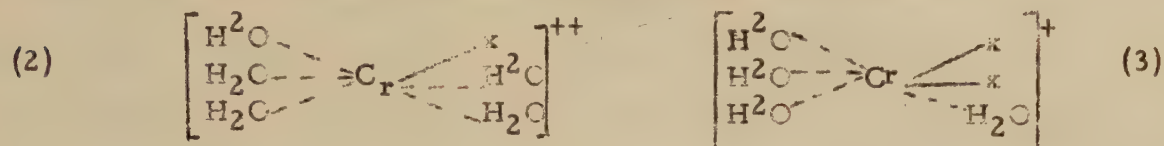
Nous avons déjà signalé que c'est surtout à STIASNY que revient le mérite d'avoir appliqué aux solutions chromiques les idées de son maître WERNER.

On suppose qu'en solution aqueuse, les 6 valences de coordination du chrome sont saturées par des molécules d'eau, ce qui donne lieu à la formation de l'ion hexaquo chromique trivalent.



.....

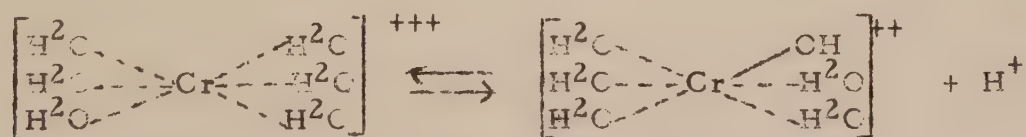
Dans certaines conditions, les molécules d'eau coordonnées peuvent être remplacées à l'intérieur de l'ion complexe par un ou plusieurs groupements négatifs qui, étant reliés à l'atome central par covalence normale, changeront la valence de l'ion complexe. Ainsi, soit x un radical monovalent négatif quelconque on pourra obtenir successivement les ions :



La valence de l'ion complexe est la somme algébrique des valences des ions constitutifs. On voit que l'on arrive à des complexes :

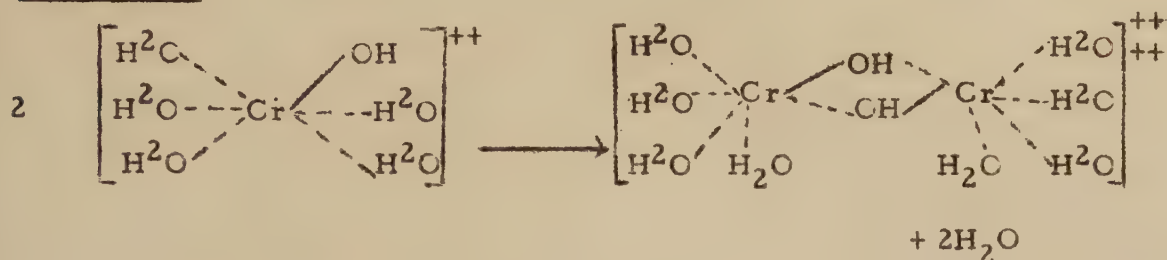
- positifs ou cathodiques : (1) - (2) -, (3)
- zérovalents ou non chargés : (4)
- négatifs ou anodiques : (5), (6), (7),

Un cas particulièrement intéressant est le remplacement d'une molécule d'eau par un groupement hydroxo. On admet que l'hydrolyse des sels hexaquo-chromiques se fait à partir des molécules d'eau coordonnées conformément à l'équation :



Il y a ainsi formation de composés "hydroxos" et libération d'ions H^+ . STIAONY a montré que les hydroxo-complexes pouvaient se condenser en donnant naissance à des complexes polynucléaires contenant plusieurs atomes

de chrome reliés entre eux par des groupements CH, cette liaison se faisant grâce au pouvoir de coordination de l'oxygène de ces groupements. Cet auteur représente de la façon suivante ce phénomène qu'il appelle "olification".



Les groupements OH "olifiés" sont beaucoup plus résistants que ceux qui sont simplement coordonnés,

Les groupements susceptibles de remplacer les molécules d'eau à l'intérieur de l'ion complexe peuvent être aussi bien des radicaux minéraux qu'organiques. Leur pouvoir de pénétration est variable.

STIASNY (4) a démontré le rôle important joué par les ions complexes dans le tannage au chrome. Dans le cas du tannage aux sels d'alumine, il n'existe, à notre connaissance, aucun travail analogue. C'est dans le but de combler cette lacune que nous avons entrepris cette étude comparative de la formation de complexes dans des solutions de sulfate d'alumine et d'alun de chrome sous l'influence de différents facteurs : température, basification, dilution, addition de sels neutres et de sels organiques.

.....

CHAPITRE 11

EXPOSE DE LA METHODE UTILISEE.

Les nombreux auteurs qui ont étudié les complexes chromiques, ont utilisé diverses méthodes que nous passerons rapidement en revue avant d'exposer celle que nous avons suivie, à savoir, la méthode aux organolithes.

Méthodes diverses

=====

Dans ses travaux sur les différentes formes de chlorure chromique, RECOURA (2) utilisait l'analyse thermochimique tandis que WERNER (3) se servait de l'analyse cryoscopique.

On sait que la conductivité moléculaire d'une solution diminue quand le nombre des ions libres décroît au profit des ions dissimulés; ceci permet de suivre, par conductimétrie, la formation ou la destruction de complexes dans une solution. Cette méthode a été employée, en particulier, par KUNTZEL, RIESS et KÖNIGFELD (5) et, plus récemment, par SHUTTLE-WORTH (6).

KUNTZEL et RIESS (7) ont constaté que la formation d'acidocomplexes dans les solutions de sulfate de chrome, produit un décalage caractéristique de la courbe d'absorption de la lumière. Ils ont surtout étudié par cette méthode la combinaison des sels basiques de chrome avec le glycolle.

STIASNY (4) déterminait grossièrement, par électrophorèse, les proportions de chrome cathodique et anodique contenues dans les solutions des composés qu'il étudiait.

Pour déterminer les proportions de sulfate ionique et de sulfate dissimulé dans une solution donnée, on a proposé plusieurs méthodes reposant sur le principe que ce dernier est masqué à ses réactifs habituels; c'est ainsi que SCHINDLER (8) précipitait le sulfate ionique par addition, à froid, de nitrate de baryum; cette méthode a été reprise et modifiée par THEIS, SERFASS et WEIDNER (9). STIASNY et BALANYI (10) d'une part, ATKIN et CHOLLET (11) d'autre part, ont préféré la précipitation par le chlorhydrate de benzidine. Ces deux méthodes ont le défaut de ne pas être applicables dans le cas de solutions contenant des sulfato-complexes anodiques; STIASNY et GERGELY (12) ont, en effet, démontré que ceux-ci donnent avec les ions Ba^{++} aussi bien qu'avec la benzidine, des composés insolubles.

.....

Méthode à la permutite :

Cette méthode a été appliquée pour la première fois par GUNTHER et SCHULZE (13) dans leurs travaux sur les autocomplexes de cuivre. Elle a été reprise par GUSTAVSON (14) pour l'étude des complexes dans les solutions de chlorure et sulfate chromiques. On peut en résumer le principe de la façon suivante : soit une solution de chlorure chromique que l'on traite par des zéolithes (permutites de sodium et d'ammonium); suivant que le chrome fait partie d'un cation possédant une, deux ou trois charges positives, il y a échange de une, deux ou trois molécules de chlorure de sodium pour un atome de chrome; d'après la quantité de chrome absorbé et de chlorure de sodium éliminé, on a une idée du degré de complexité du sel en solution.

Cette méthode ne permet pas la séparation des complexes non-chargés et des complexes anodiques. De plus, elle donne des résultats discutables : en effet, la permutite est attaquée et partiellement décomposée par l'acide libéré au cours de l'hydrolyse des solutions de sels basiques de chrome, ce qui modifie la nature du sel en solution; il y a formation d'un sel de plus en plus basique qui devient rapidement insoluble et a tendance à se déposer sur le zéolithe. Ces inconvénients disparaissent si l'on remplace la permutite par des organolithes.

Méthode aux organolithes

On désigne sous le nom de "organolithes" ou encore "allassions" des composés organiques de synthèse échangeurs d'ions.

Les premiers brevets de préparation de ces produits ont été pris en 1935 par ADAMS et HOLMES (15). On distingue deux sortes d'organolithes : les échangeurs de cations et les échangeurs d'anions.

D'après W.C. BAUMAN (16), pour être une bonne substance d'échange, un composé doit satisfaire aux deux conditions suivantes :

- 1/présenter une structure assurant son insolubilité
- 2/posséder dans sa molécule plusieurs groupements ioniques actifs : groupements sulfoniques, carboxyliques ou phénoliques, pour les échangeurs de cations-groupements aminés pour les échangeurs d'anions.

Notons que, dans certains cas, ces deux conditions se limitent mutuellement; c'est ainsi qu'une trop grande accumulation de groupements sulfoniques dans la molécule peut empêcher d'atteindre l'insolubilité désirée.

Les premières résines échangeuses de cations ont été préparées par condensation de polyphénols (tanins catéchiques) avec du formol. Plus tard, on a augmenté leur capacité d'échange par incorporation de groupements fortement acides (acides alkyl ou arylsulfoniques); on peut aussi les co-condenser avec l'urée ou la thiourée (17). Les charbons sulfonés obtenus en traitant des charbons bituminés par l'acide ou l'anhydride sulfurique sont également de très bons échangeurs de cations.

Les échangeurs d'anions sont généralement préparés par condensation d'amines aromatiques avec du formaldéhyde. Quand on part de la m-phénylènediamine, il est avantageux d'incorporer à la molécule des groupements alkyls pour former des bases d'ammonium quaternaire ou de les co-condenser avec des polyamines aliphatiques ou des polyimines (17).

Théorie des échangeurs d'ions

On représente généralement la réaction d'échange au moyen d'un échangeur

The first part of the report is devoted to a description of the

general situation of the country, and the results of the

survey conducted in the various districts.

The second part of the report contains a detailed

description of the various districts, and the results of the

survey conducted in the various districts.

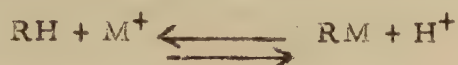
The third part of the report contains a detailed description of the

various districts, and the results of the survey conducted in the

various districts, and the results of the survey conducted in the

various districts, and the results of the survey conducted in the

de cations R fonctionnant dans le cycle hydrogène, par l'équilibre :



Cette équation montre que l'échange sera d'autant meilleur que la concentration en ions H^+ sera plus faible dans le filtrat c'est-à-dire que l'acide formé sera plus faible.

Le mécanisme exact de la réaction d'échange de cations reste pourtant encore assez obscur. D'après certains auteurs (18), outre la réaction chimique obéissant à la loi d'action de masse, il y aurait un phénomène d'adsorption, particulièrement sensible dans le cas d'acides organiques et comparable à l'adsorption chromatographique. BAUMAN et EICHORN (19), considérant la solution aqueuse de la résine échangeuse de cations comme un gel, prétendent que l'équilibre d'échange peut être interprété en appliquant la théorie de Donnan sur la diffusion des membranes.

L'étude théorique des échangeurs d'anions a été moins poussée que celle des échangeurs de cations. SCHWARTZ, EDWARDS et BOUDREAUX (20) pensaient qu'il y avait deux processus simultanés :

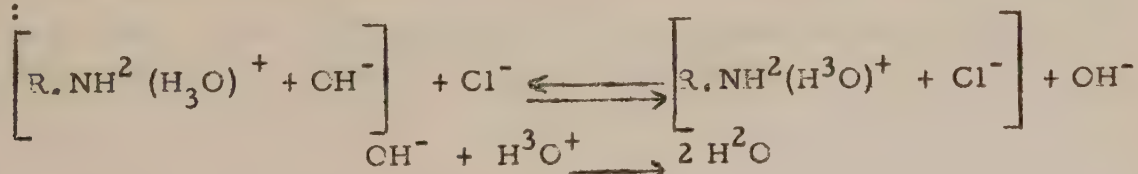
- 1) formation de sel par l'intermédiaire des groupements aminés.
- 2) adsorption

D'après BISHOP (21), l'adsorption impliquerait la formation de liaisons par covalence entre l'azote des groupements aminés de la résine et le proton hydraté de l'acide, l'anion étant retenu par attraction électrostatique.

Pour KUNIN et MYERS (22), au contraire, la réaction consisterait, non pas en une adsorption des molécules entières, mais en un véritable échange d'anions. Ils admettent qu'en milieu aqueux la résine aminée se comporte comme une amine soluble, c'est-à-dire qu'elle peut se combiner à un ion hydronium, conformément à l'équilibre;



La réaction entre la résine et un acide, HCl par exemple, se ferait en deux stades :



.....

L'opération se ramènerait ainsi en un échange d'ions hydroxyles qui serait favorisé en solution acide: en effet, dans ce cas, il y aurait élimination continue des ions CH^- .

Comme dans le cas des cations, la capacité d'échange varie avec la structure, la taille et la valence de l'anion. L'ionisation, par contre, ne joue pas un grand rôle sauf dans le cas d'acides très faibles pour lesquels la capacité d'échange est nulle par suite de la facilité avec laquelle les sels résine-acide sont hydrolysés.

Principales applications des organolithes :

L'emploi des organolithes devient de plus en plus courant tant dans l'industrie que dans les laboratoires. Nous nous contenterons de citer leurs principales applications :

- Dans l'industrie :

On s'en sert surtout pour l'épuration des eaux. Les organolithes permettent en effet d'obtenir une eau " désionisée " qui est souvent plus pure que l'eau distillée elle-même, par suite de l'élimination des acides et bases volatils.

Dans certaines industries, les organolithes permettent une récupération simple et rentable de composés de valeur (métaux précieux ou autres, ions organiques, etc..) dans les eaux résiduelles. Dans cet ordre d'idées, il est intéressant de signaler un brevet de ADAMS (23) qui préconise l'emploi des organolithes pour l'extraction du magnésium de l'eau de mer.

Dans l'industrie du sucre, les échangeurs d'ions sont utilisés pour la purification des mélasses avant cristallisation.

On peut encore signaler l'emploi des organolithes dans la préparation ou la purification de nombreux produits pharmaceutiques (acides aminés, vitamines, streptomycine). En Allemagne, on les a utilisés comme catalyseurs dans les réactions d'estérification. (24).

- En analyse

Depuis les travaux de SAMUELSON (25), les réactions d'échange d'ions au moyen des organolithes prennent, en analyse, une place de plus en plus importante.

1. The first part of the report is devoted to a general survey of the situation in the country. It is based on the results of the work of the various departments and on the information received from the various sources.

2. The second part of the report is devoted to a detailed analysis of the situation in the various departments. It is based on the results of the work of the various departments and on the information received from the various sources.

3. The third part of the report is devoted to a summary of the results of the work of the various departments and to the conclusions drawn from the analysis.

4. The fourth part of the report is devoted to a summary of the results of the work of the various departments and to the conclusions drawn from the analysis.

5. The fifth part of the report is devoted to a summary of the results of the work of the various departments and to the conclusions drawn from the analysis.

6. The sixth part of the report is devoted to a summary of the results of the work of the various departments and to the conclusions drawn from the analysis.

7. The seventh part of the report is devoted to a summary of the results of the work of the various departments and to the conclusions drawn from the analysis.

8. The eighth part of the report is devoted to a summary of the results of the work of the various departments and to the conclusions drawn from the analysis.

9. The ninth part of the report is devoted to a summary of the results of the work of the various departments and to the conclusions drawn from the analysis.

10. The tenth part of the report is devoted to a summary of the results of the work of the various departments and to the conclusions drawn from the analysis.

11. The eleventh part of the report is devoted to a summary of the results of the work of the various departments and to the conclusions drawn from the analysis.

On s'en sert dans des buts très divers :

- concentration de solutions très diluées
- fractionnement d'ions ayant des propriétés analytiques identiques ou très voisines (terres rares, acides aminés)
- élimination d'ions interférants (cas de coprécipitation, formation de complexes, etc ...)
- applications diverses : détermination de la quantité totale d'électrolytes (sérums, extraits végétaux, etc ...) - détermination de constantes d'équilibre et de coefficients d'activité, etc ...)

Application à l'étude des complexes :

C'est GUSTAVSON (26) qui, le premier, a eu l'idée d'étudier les complexes chromiques au moyen des organolithes. Il a été ensuite imité par ADAMS (27), puis par THEIS et THORSTENSEN (28).

Le principe de la méthode est très simple. : si l'on traite une partie aliquote de la solution saline à étudier, successivement par un échangeur de cations et un échangeur d'anions, on élimine d'abord les ions métalliques se trouvant à l'état cathodique puis ceux qui se trouvent à l'état anodique. L'analyse des liqueurs résiduelles et des solutions obtenues après régénération des résines permet de déterminer les proportions relatives des ions métalliques aux trois états : cathodique, anodique et non-chargé. Comme il en est de même pour les groupements acides liés aux atomes métalliques, on peut déterminer la formule approximative des complexes présents dans la solution étudiée.

Les organolithes, dont nous nous sommes servis, nous ont été gracieusement fournis par les Ets. PHILLIPS & PAIN. Comme échangeur de cations, nous avons utilisé le produit vendu sous le nom commercial de "Zéo-carb" qui est, en fait, un charbon sulfoné.

Nous avons employé le "zéo-carb" à l'état saturé en ions H^+ . Pour cela, avant utilisation, la résine était traitée pendant douze heures par de l'acide chlorhydrique pur dilué de 1 à 3, puis lavée à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus la réaction des ions Cl^- au nitrate d'argent. Sa capacité d'échange, mesurée par titrage des ions H^+ libérés après traitement par une solution de chlorure de sodium, était de 1,6 milliéquivalents pour 1 gramme de substance sèche.

1. The first of these is the

second of these is the

third of these is the

fourth of these is the

fifth of these is the

sixth of these is the

seventh of these is the

eighth of these is the

ninth of these is the

tenth of these is the

Comme échangeur d'anions, nous avons utilisé le produit répondant au nom commercial de "Désacidit" ou encore "De-Acidit".

Ce produit est un composé aminé et a une réaction alcaline faible, si bien qu'il déterminait la précipitation de l'hydrate chromique et de l'alumine des solutions à étudier. Pour remédier à cet inconvénient, nous avons préparé le chlorhydrate de la résine par traitement à l'acide chlorhydrique pur et concentré; on obtenait ainsi un pH voisin de 2,4 soit un pH nettement plus acide que les pH de précipitation des hydrates de chrome et d'aluminium. La capacité d'échange du chlorhydrate de "Désacidit" était de 9,2 milliéquivalents pour 1 gramme de substance sèche.

Mode opératoire :

Pour nos expériences, nous avons suivi le mode opératoire indiqué par GUSTAVSON (29), c'est-à-dire la méthode par percolation.

L'appareillage nécessité par cette méthode est très simple et consiste en des colonnes de verre Pyrex montées conformément au schéma ci-contre (page 21)

Il est à noter que pour le remplissage, on a avantage à verser la résine dans la colonne préalablement remplie d'eau à moitié, ceci pour obtenir une couche bien homogène. La quantité de résine contenue dans chaque colonne correspond approximativement à 60 grammes de substance sèche.

On commence par faire passer sur la résine échangeuse de cations une prise d'essai de 10 cc contenant 3 milliéquivalents de métal (chrome ou aluminium), puis de l'eau distillée jusqu'à ce que le filtrat ne donne plus la réaction de l'anion lié au métal dans la solution à étudier. On recueille le filtrat dans un ballon jaugé de 250 cc, la vitesse d'écoulement étant réglée approximativement à 6cc par minute.

Sur une partie aliquote de ce filtrat, on fait le dosage des ions métalliques non absorbés par la résine, c'est-à-dire des ions non-cathodiques. Sur une autre prise d'essai, on fait immédiatement un titrage volumétrique à froid avec une solution de soude N/10, en présence de rouge de méthyle comme indicateur puis un deuxième dosage à l'ébullition, en présence de phénolphthaléine. Le chiffre obtenu dans le dosage à froid correspond aux

Le terme "développement" d'ailleurs, nous avons vu, est le plus souvent employé pour désigner le processus de croissance et de développement de l'individu.

Le processus de développement est un processus continu et complexe qui implique une interaction entre l'individu et son environnement. Il est influencé par de nombreux facteurs, tels que la génétique, l'environnement, l'éducation, l'expérience, etc. Le développement est un processus qui se poursuit tout au long de la vie, et il est essentiel pour la santé et le bien-être de l'individu.

Le développement de l'individu

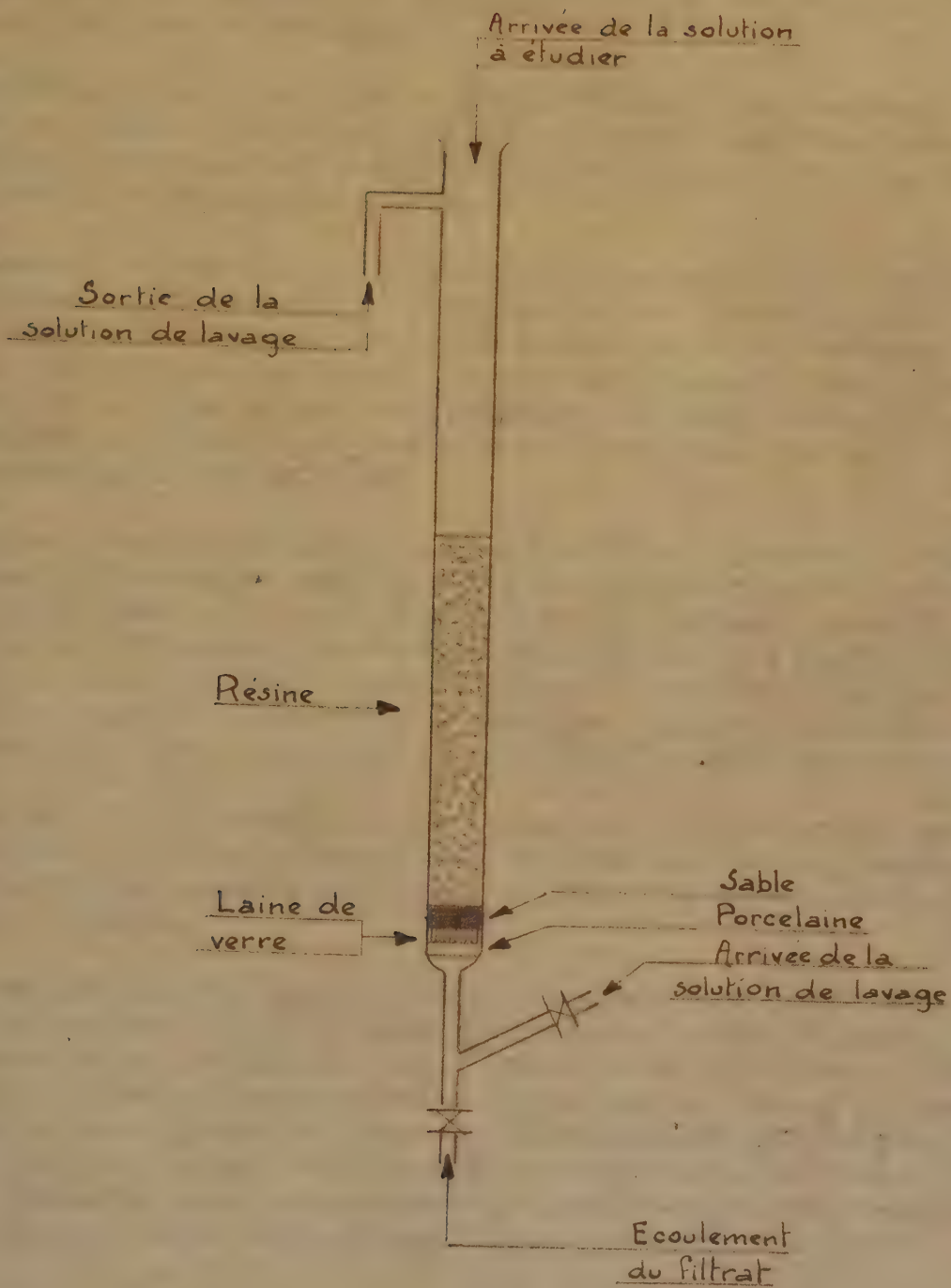
Le développement de l'individu est un processus continu et complexe qui implique une interaction entre l'individu et son environnement. Il est influencé par de nombreux facteurs, tels que la génétique, l'environnement, l'éducation, l'expérience, etc.

Le développement de l'individu est un processus continu et complexe qui implique une interaction entre l'individu et son environnement. Il est influencé par de nombreux facteurs, tels que la génétique, l'environnement, l'éducation, l'expérience, etc.

Le développement de l'individu est un processus continu et complexe qui implique une interaction entre l'individu et son environnement. Il est influencé par de nombreux facteurs, tels que la génétique, l'environnement, l'éducation, l'expérience, etc.

Le développement de l'individu est un processus continu et complexe qui implique une interaction entre l'individu et son environnement. Il est influencé par de nombreux facteurs, tels que la génétique, l'environnement, l'éducation, l'expérience, etc.

Le développement de l'individu est un processus continu et complexe qui implique une interaction entre l'individu et son environnement. Il est influencé par de nombreux facteurs, tels que la génétique, l'environnement, l'éducation, l'expérience, etc.



SCHEMA de MONTAGE d'une COLONNE

groupements acides ioniques présents dans la solution primitive, et la différence des chiffres obtenus dans les dosages à l'ébullition et à froid représente les groupements acides liés de façon complexe aux ions métalliques non-cathodiques.

Il est nécessaire d'effectuer le premier titrage immédiatement après avoir collecté le filtrat, car les acido-complexes non cathodiques ont tendance à se décomposer pour rétablir l'équilibre qui a été rompu par l'élimination des complexes cathodiques.

Ceux-ci sont éliminés du "Zéo-carb" par passage d'une solution concentrée (dilution de 1 à 3) d'acide chlorhydrique pur; comme tests de fin de régénération, l'observation de la coloration du filtrat suffit généralement dans le cas des solutions chromiques; pour les sels d'alumine, nous avons utilisé la réaction classique de la sulfoalizarine. Au moment où ces tests deviennent négatifs, on ajoute un excès d'acide (50-100cc) pour être sûr d'avoir une capacité d'échange maximum.

Sur le filtrat de régénération, on peut effectuer un nouveau dosage du métal pour vérifier le chiffre obtenu précédemment par dosage dans le premier filtrat. La vitesse d'écoulement de la solution acide de régénération est la même que celle du passage de la solution à étudier (approximativement 6cc par minute) Après le lavage à l'acide chlorhydrique, on rince abondamment la couche d'organolithe par passage d'eau distillée à un débit très rapide. La résine est alors prête pour une nouvelle expérience.

La capacité totale d'échange de la colonne de " zéo-carb" est approximativement de 95 milliéquivalents; il y en a donc un excès par rapport à la prise d'essai percolatée; il n'y a que 3,2% de la capacité totale d'échange à être utilisés.

Pour déterminer la quantité de métal sous forme de complexes non-chargés, on fait passer 10 cc de la solution à étudier ou une partie aliquote du filtrat provenant de la colonne de " zéo-carb" à travers la colonne de "désacidit" On trouve dans ce nouveau filtrat le métal non-anodique et les groupements acides faisant partie des complexes cathodiques et non-chargés. Par dosage de ce filtrat, on peut déterminer la quantité de métal non-chargé et de groupements acides correspondants. La régénération de la résine "désacidit" se fait de la même façon que celle de la colonne de "zéo-carb".

.....

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

Quand la solution à étudier contient des sels neutres, comme c'est le cas, en particulier pour le sulfate de potassium présent dans l'alun de chrome, on retrouve dans le filtrat provenant de la colonne de "zéo-carb" une quantité correspondante d'ions H^+ que l'on dose volumétriquement dans les titrages à froid et à l'ébullition. Il faut évidemment en tenir compte dans les calculs.

Exemple d'analyse :

On opère sur 10 cc d'une solution M/20 d'alun de chrome préalablement portée à l'ébullition. Ces 10 cc contiennent

- 3 milliéquivalents de chrome
- 4 milliéquivalents de SO_4H^2 dont 3 correspondent à $(SO_4)^3Cr^2$ et 1 à SO_4K_2 .

Les dosages effectués sur le filtrat provenant de la colonne de "zéo-carb" donnent les résultats suivants :

- titrage volumétrique par NaOH N/10 à froid :
2,85 milliéquivalents H
- titrage volumétrique par NaOH N/10 à chaud :
3,075 milliéquivalents H
- Dosage du chrome: 0,225 milliéquivalents

D'autre part, après passage d'une seconde prise d'essai sur la résine échangeuse d'anions, on retrouve dans le filtrat la totalité du chrome. Il n'y a donc pas de chrome à l'état anodique et tout le chrome non-cathodique, soit 0,225 milliéquivalents, (7,5% du chrome total) se trouve à l'état de complexes non chargés.

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

... ..

... ..
... ..
... ..

... ..

... ..

... ..
... ..

... ..

... ..

... ..

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

Des résultats précédents, on conclut qu'il y a :

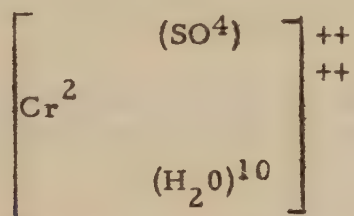
$3,075 - 2,850 = 0,225$ milliéquivalents SO_4 à faire partie de complexes non-chargés.

$4,0 - 3,075 = 0,925$ milliéquivalents SO_4 à l'état de sulfato-complexes cathodiques.

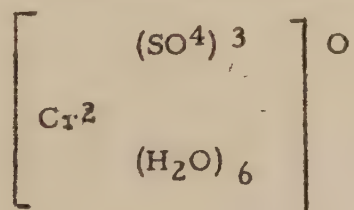
$2,850 - 1,0 = 1,85$ milliéquivalents SO_4 à l'état de sulfate ionique

On peut en déduire la formule des divers complexes présents dans la solution étudiée et dire qu'il y a :

- 92,5% du chrome total à l'état de sulfato-complexes cathodiques, dans lesquels 0,925 milliéquivalents SO_4^{4-} sont liés à 2,775 milliéquivalents de chrome. Ces cations complexes doivent donc, en ne tenant pas compte des groupements hydroxos éventuellement coordonnés, répondre à la formule:



- 7,5% du chrome total à l'état de complexes non chargés, dans lesquels 0,225 milliéquivalents SO_4 sont liés à 0,225 milliéquivalents de chrome, c'est à dire répondant à la formule :



Avantages et inconvénients de la méthode

La méthode aux organolithes que nous venons d'exposer présente de gros avantages. Elle est d'une très grande simplicité et ne nécessite pas d'appareillage spécial, contrairement aux méthodes spectrométriques ou conductimétriques et à l'électrophorèse. De plus elle permet de déterminer de façon relativement précise, les pourcentages de métal se trouvant à

$$f(x) = \frac{1}{2} \left(f\left(\frac{x}{2}\right) + f\left(\frac{x+1}{2}\right) \right) \quad (1.1)$$

$$f(0) = 0, \quad f(1) = 1, \quad f(x) = 0 \text{ for } x < 0, \quad f(x) = 1 \text{ for } x > 1. \quad (1.2)$$

It is easy to see that the function $f(x)$ is continuous and that it satisfies the conditions

$$f(x) = 0 \text{ for } x < 0, \quad f(x) = 1 \text{ for } x > 1, \quad f(x) = \frac{1}{2} \left(f\left(\frac{x}{2}\right) + f\left(\frac{x+1}{2}\right) \right) \text{ for } 0 \leq x \leq 1. \quad (1.3)$$

It is also easy to see that the function $f(x)$ is continuous and that it satisfies the conditions

$$\begin{aligned} f(x) &= 0 \text{ for } x < 0, \\ f(x) &= 1 \text{ for } x > 1, \\ f(x) &= \frac{1}{2} \left(f\left(\frac{x}{2}\right) + f\left(\frac{x+1}{2}\right) \right) \text{ for } 0 \leq x \leq 1. \end{aligned} \quad (1.4)$$

It is also easy to see that the function $f(x)$ is continuous and that it satisfies the conditions

$$\begin{aligned} f(x) &= 0 \text{ for } x < 0, \\ f(x) &= 1 \text{ for } x > 1, \\ f(x) &= \frac{1}{2} \left(f\left(\frac{x}{2}\right) + f\left(\frac{x+1}{2}\right) \right) \text{ for } 0 \leq x \leq 1. \end{aligned} \quad (1.5)$$

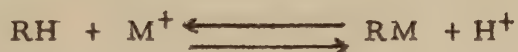
2. The second part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ defined by the equation

It is also easy to see that the function $f(x)$ is continuous and that it satisfies the conditions

l'état cathodique et à l'état non-cathodique, ainsi que la charge et la composition des complexes présents dans la solution. Enfin, par cette méthode, on peut suivre le déplacement des groupements acides primitivement coordonnés au métal.

Par contre, en utilisant les organolithes, on ne peut étudier les complexes insolubles. Une autre critique possible du procédé est la suivante: au cours du passage de la solution à analyser sur les échangeurs d'ions, il y a destruction de l'équilibre préexistant entre les différentes formes de complexes, ce qui peut occasionner des modifications de celles-ci.

Une méthode différente de celle que nous avons suivie et appelée "méthode statique" consiste à laisser la solution en contact avec les résines pendant un temps déterminé. Elle a été utilisée, en particulier, par THEIS et THORSTENSEN (28). Cette manière d'opérer présente l'inconvénient de ne pas séparer la résine de l'acide formé au cours de la réaction d'échange ce qui a pour effet de gêner le déplacement de l'équilibre.



dans le sens désiré. De plus, dans ce cas, les risques d'adsorption d'acides organiques par l'échangeur de cations sont augmentés.

CHAPITRE III

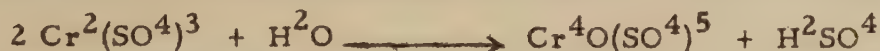
UDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA BASIFICATION

A - SOLUTIONS D'ALUN DE CHROME

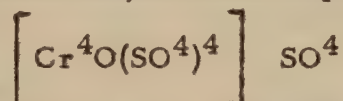
Action de la chaleur :

On sait que par chauffage d'une solution d'alun de chrome préparée par dissolution des cristaux à froid, on observe une transformation très nette de la coloration qui passe du violet au vert. Ce phénomène a été étudié par de nombreux auteurs. Dès 1872, FAVRE et VALSON(30) notaient que, dans une solution verte de sulfate chromique, on ne pouvait précipiter par le chlorure de baryum qu'un tiers environ du sulfate présent, alors que dans la solution violette primitive, tout le sulfate était précipitable.

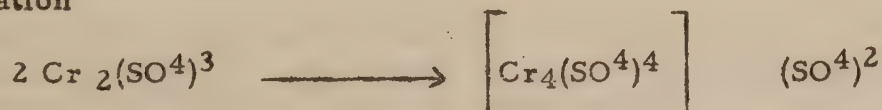
Un peu plus tard, RECOURA(31) confirmait ces résultats et représentait les changements dus à l'ébullition par l'équation suivante :



RECOURA considérait le sulfate basique formé comme étant le sel de "l'hydroxyde sulfochromyle" et le représentait comme suit :



DENHAM(32) a critiqué cette formule : pour cet auteur, le chauffage des solutions violettes détermine une polymérisation du sel, conformément à l'équation



Le composé ainsi formé s'hydrolyserait pour donner un sulfate basique et de l'acide sulfurique libre.

ATKIN et CHOLLET (11) ont conclu de leurs travaux que, par ébullition des solutions violettes, il se produit une hydrolyse qui donne naissance à de l'acide libre et à un sulfate basique dont la composition varie avec la dilution.

SOLUTIONS ETUDIEES :

Nous avons préparé une solution contenant 61 grammes d'alun de chrome et de potasse (produit pur cristallisé RP) par litre. De cette

[illegible]

1. The first of these is the fact that the *Journal* is a very important source of information for the study of the history of the United States. It is a very important source of information for the study of the history of the United States.

and apply them to the study of the human mind. The importance of this work is that it provides a systematic and comprehensive account of the human mind, and its various functions, and the way in which they are related to each other. This work is a valuable contribution to the study of the human mind, and it is one that should be read by all who are interested in the subject.

There are no other persons named in the description. According to
the above information, it is believed that the person described is

[Faint, illegible handwritten notes]

solution-mère, nous avons fait quatre parts :

Solution 1 : solution violette normale

Solution 2 : solution-mère chauffée jusqu'à transformation bien nette en solution verte soit à 65°C.

Solution 3 : solution verte obtenue par chauffage jusqu'à l'ébullition de la solution-mère.

Solution 4 : solution verte obtenue en faisant bouillir la solution-mère pendant 15 minutes.

Le chauffage des solutions, 2, 3 et 4 était effectué dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant afin de ne pas modifier la concentration.

Pour chaque solution, le volume passé sur les résines était de 5 cc, ce qui correspondait à :

1,825	milliéquivalents Cr		
1,825	"	SO ⁴	corresp. à (SO ⁴) ³ Cr ²
0,608	"	SO ₄	" à SO ⁴ K ²

RESULTATS OBTENUS

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 1. Nous entendons par "acidité % des complexes" le nombre d'équivalents SO₄ liés à cent équivalents chrome à l'intérieur du complexe:

Tableau 1 et page 23

De ces résultats nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1) Le chauffage des solutions violettes d'alun de chrome détermine la formation d'acido-complexes et il est permis de supposer que la transformation de la coloration du violet au vert est due à cette transformation dans la structure ionique; cette opinion est confirmée par le cas

THEORY OF THE EARTH

CHAPTER I

The earth is a sphere, and its surface is divided into four parts, called continents. The continents are Asia, Europe, Africa, and America. The oceans are the great bodies of water which surround the continents. The oceans are the Pacific, the Atlantic, the Indian, and the Arctic.

The earth is covered with water, and the water is divided into four parts, called oceans. The oceans are the Pacific, the Atlantic, the Indian, and the Arctic.

The earth is covered with water, and the water is divided into four parts, called oceans. The oceans are the Pacific, the Atlantic, the Indian, and the Arctic.

The earth is covered with water, and the water is divided into four parts, called oceans. The oceans are the Pacific, the Atlantic, the Indian, and the Arctic.

The earth is covered with water, and the water is divided into four parts, called oceans. The oceans are the Pacific, the Atlantic, the Indian, and the Arctic.

The earth is covered with water, and the water is divided into four parts, called oceans. The oceans are the Pacific, the Atlantic, the Indian, and the Arctic.

The earth is covered with water, and the water is divided into four parts, called oceans. The oceans are the Pacific, the Atlantic, the Indian, and the Arctic.

The earth is covered with water, and the water is divided into four parts, called oceans. The oceans are the Pacific, the Atlantic, the Indian, and the Arctic.

The earth is covered with water, and the water is divided into four parts, called oceans. The oceans are the Pacific, the Atlantic, the Indian, and the Arctic.

The earth is covered with water, and the water is divided into four parts, called oceans. The oceans are the Pacific, the Atlantic, the Indian, and the Arctic.

The earth is covered with water, and the water is divided into four parts, called oceans. The oceans are the Pacific, the Atlantic, the Indian, and the Arctic.

TABLEAU I

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES SOLUTIONS D'ALUN DE CHROME .

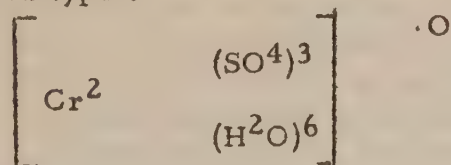
-0-0-0-0-0-

:ESSAIS:		% de chrome			: milleq. SO_4H_2		: Acidité % des		:
:	:						: complexes,		:
:	:								:
:	:	: cath.	: anod.	: non chargé	: cath.	: non chargé	: cath.	: non chargé	:
:	:								:
:	1	100	0	0	0	0	-	-	:
:	2	94,7	0	5,3	0,233	0,100	13,5	100	:
:	3	80,8	0	19,2	0,458	0,350	31,0	100	:
:	4	80,8	0	19,2	0,433	0,350	29,3	100	:

de la solution 2 qui montre que l'apparition de la coloration verte coïncide avec la formation d'acido-complexes.

2) la quantité d'acido-complexes croît avec la température jusqu'à l'ébullition; par contre, la prolongation de celle-ci ne semble pas avoir beaucoup d'influence : on trouve en effet la même proportion de chrome non-chargé et à peu près la même acidité des complexes cathodiques dans les solutions 3 et 4.

3) nous obtenons une acidité de 100 % pour les complexes non-chargés ; ceux-ci ne contiennent donc que des groupements sulfatos et doivent répondre à une formule du type :

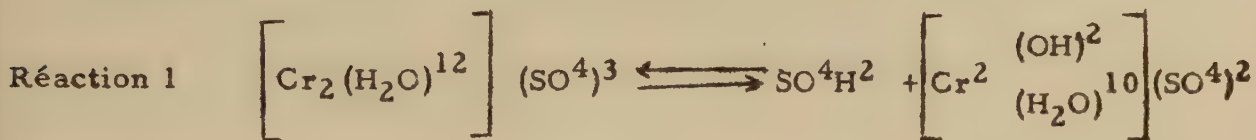


4) pour établir la formule des complexes cathodiques, nous devons tenir compte de l'hydrolyse produite par action de la chaleur et qui se

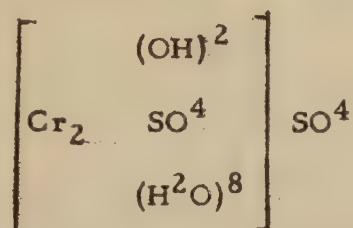
.....

manifeste par un abaissement très net du pH.

En supposant que cette hydrolyse se fasse suivant l'équation la plus simple et généralement admise,

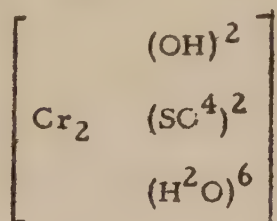


L'acidité $\%$ trouvée pour les complexes cathodiques laisse prévoir la formation du monosulfato-dihydroxooctaquosulfate répondant à la formule :



Pour nous résumer, nous pouvons dire que les solutions violettes d'alun de chrome ne contiennent que du chrome à l'état de sulfate hexaquo-chromique; dans les solutions vertes, au contraire, coexistent de l'acide sulfurique libre et des sulfato-complexes de chrome, cathodiques et non chargés.

Ces résultats sont en désaccord avec ceux que SHUTTLEWORTH (33) a obtenus par conductimétrie. D'après cet auteur, en effet, les solutions bouillies d'alun de chrome ne contiendraient comme complexes qu'un composé non-chargé correspondant à la formule :

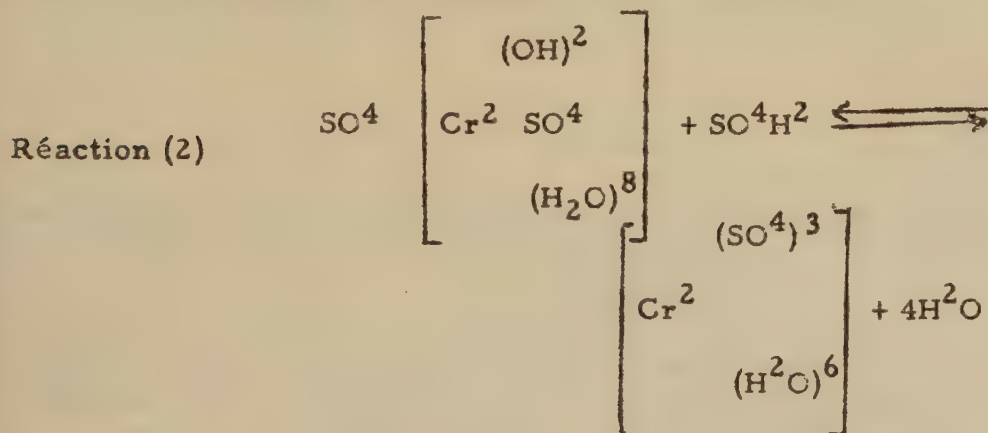


La formation d'un tel composé est bien improbable, étant donné que nous trouvons pour les complexes non-chargés une quantité égale de milliéquivalents de chrome et de sulfate. Si ces complexes contenaient en outre des groupements hydroxos, ils seraient transformés en complexes anodiques qui seraient absorbés par la résine échangeuse d'anions; or, après passage des solutions sur la colonne de "Désacidit", nous avons retrouvé la totalité du chrome primitif dans le filtrat.

... ..

[Faint handwritten notes and scribbles]

De plus, la supposition de SHUTTLEWORTH, suivant laquelle le sulfate basique SO_4CrOH résultant de l'hydrolyse du sulfate hexaquo chromique, donne directement naissance à un complexe non-chargé, nous semble peu vraisemblable "a priori". Il nous paraît plus logique d'admettre qu'il y a formation préalable d'un sulfato-complexe cathodique qui passe à l'état de complexe non-chargé par action de l'acide sulfurique libre résultant de l'hydrolyse, ceci conformément à l'équation :



INFLUENCE DE LA BASIFICATION :

Nous avons étudié cette influence sur des solutions violettes et vertes d'alun de chrome portées par addition de soude à une basicité correspondant à 33,3 degrés Schorlemmer.

La basicité Schorlemmer est d'un usage courant en tannerie; elle désigne le nombre d'équivalents CH liés à cent équivalents de chrome dans une solution donnée. Exemple : Si, à une solution d'un sel chromique, nous ajoutons un tiers de la quantité de soude nécessaire pour précipiter tout le chrome à l'état d'hydrate $\text{Cr}(\text{OH})^3$, nous aurons une solution dont la basicité sera 33,3° Schorlemmer; si, au lieu d'ajouter un tiers, nous avons ajouté la moitié, nous aurions obtenu une solution de basicité 50° Schorlemmer.

Nous avons opéré sur des solutions que nous désignerons sous les noms de solutions 5, 6 et 7; elles ont été préparées de la façon suivante :

- Solution 5 : solution violette 1. précédente additionnée de la quantité de soude N/10 nécessaire pour la porter à basicité 33,3° Schorlemmer.

The first of the two main parts of the report is a description of the work done during the year. This is followed by a summary of the results of the work. The second part of the report is a discussion of the results of the work. This is followed by a conclusion and a list of references.

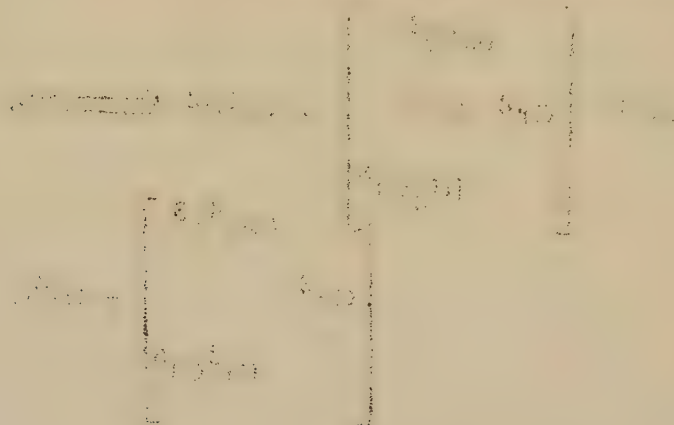


FIGURE 1. A vertical line with points labeled A through Z.

It is now necessary to consider the results of the work. The first of these is the results of the work done during the year. This is followed by a summary of the results of the work. The second part of the report is a discussion of the results of the work. This is followed by a conclusion and a list of references.

The results of the work done during the year are as follows: (1) The first of these is the results of the work done during the year. This is followed by a summary of the results of the work. The second part of the report is a discussion of the results of the work. This is followed by a conclusion and a list of references.

It is now necessary to consider the results of the work. The first of these is the results of the work done during the year. This is followed by a summary of the results of the work. The second part of the report is a discussion of the results of the work. This is followed by a conclusion and a list of references.

The results of the work done during the year are as follows: (1) The first of these is the results of the work done during the year. This is followed by a summary of the results of the work. The second part of the report is a discussion of the results of the work. This is followed by a conclusion and a list of references.

- Solution 6 : solution verte 3 basifiée à 33°Sch.
- Solution 7 : solution 5 chauffée à l'ébullition et refroidie, le chauffage étant effectué dans un récipient surmonté d'un réfrigérant ascendant, pour ne pas modifier la concentration.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 2.

TABLEAU 2

=====

INFLUENCE DE LA BASIFICATION SUR LES SOLUTIONS D'ALUN DE CHROME

-o-o-o-o-

:ESSAIS:		% de chrome			: Milliék. SO ⁴ H ²		: Acidité % des :	
							complexes :	
		cath.	anodique	non chargé	cathod.	non chargé	cath.	non chargé
5	100	0	0	0	0,163	0	8,9	-
6	91,4	0	8,6	0,246	0,160	14,7	100	
7	88,2	0	11,8	0,301	0,184	18,7	85,5	

Ces résultats montrent que :

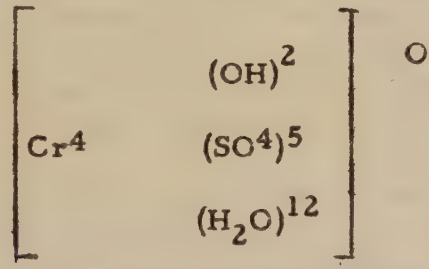
1) la seule basification d'une liqueur violette entraîne la formation de sulfato-complexes cathodiques; toutefois, le nombre de groupements sulfatos coordonnés est faible: dans le cas de la solution 5, il y en a approximativement 2 pour 15 atomes de chrome. Ce phénomène peut être expliqué de la façon suivante : par addition de soude à la solution d'alun de chrome, il y a formation d'un sel basique et de sulfate de soude, conformément à l'équation :



.....

Nous verrons plus loin que l'addition de sulfate neutre à une solution violette, détermine la formation de sulfatocomplexes. Nous verrons, en particulier, que l'addition d'une molécule de sulfate pour un Cr_2O_3 donne naissance à des complexes cathodiques dont l'acidité % est de 8, 3, chiffre très voisin de celui que nous avons trouvé dans le cas de la solution 5. Si nous considérons que, dans l'équation précédente, il se forme une molécule de SO_4Na_2 par molécule d'alun, nous pouvons conclure que la formation de complexes cathodiques, observée dans les solutions violettes basifiées, est due à la formation de sulfate neutre au cours de la basification.

2) la quantité et la nature des complexes présents dans les solutions vertes basiques d'alun de chrome varient suivant le mode de préparation de ces solutions. Si la basification est effectuée après ébullition (solution 6), la quantité de complexes non chargés et de groupements sulfatos cathodiques est plus faible que si la basification est faite avant ébullition (solution 7). De plus, dans ce dernier cas, les complexes non-chargés contiennent non seulement des groupements sulfatos mais aussi des groupements hydroxos : dans la solution 7, par exemple, ces complexes répondent approximativement à la formule



Dans la solution 6, au contraire, les complexes non-chargés ne contiennent que des groupements sulfatos coordonnés.

3) si l'on compare les résultats obtenus avec les solutions 3 et 6, on constate que la basification de la liqueur verte a entraîné une diminution de la proportion de chrome non-chargé et de l'acidité % des complexes cathodiques.

La diminution de la proportion de chrome non-chargé s'explique aisément dans l'hypothèse que nous avons faite précédemment (page 32); en effet, par addition de soude, l'équilibre de la réaction 2 (page 31) est déplacé de la droite vers la gauche. Quant à la diminution de l'acidité % des complexes cathodiques elle doit être due à un déplacement des groupements sulfatos par les groupements hydroxos dont la concentration augmente par basification.

B - SOLUTIONS DE SULFATE D'ALUMINE

-0-0-0-0-0-0-

INFLUENCE DE LA CHALEUR :

Nous avons vu (page 28) que, par simple influence du chauffage, les solutions d'alun de chrome passaient du violet au vert et que ce changement de coloration était dû à la formation de quantités importantes de complexes, tant cathodiques que non-chargés. On pourrait s'attendre à des résultats analogues avec les solutions de sulfate d'alumine.

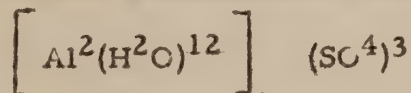
Pour le vérifier, nous avons préparé une solution de sulfate d'alumine pur de basicité zéro et de concentration égale à 1/10 de molécule par litre. Nous en avons fait deux parts :

solution 1 : normale

solution 2 : obtenue en portant une partie de la solution-mère à l'ébullition dans un erlenmeyer surmonté d'un réfrigérant ascendant pour ne pas faire varier la concentration. Cette solution était refroidie avant usage.

Après passage sur la colonne échangeuse de cations, nous avons retrouvé dans le filtrat, aussi bien pour la solution 1 que pour la solution 2, la totalité des ions SO_4^{--} contenus dans les 10 cc percolatés; par contre, dans aucun des cas, nous n'y avons trouvé trace d'aluminium.

Il en résulte que, dans la solution normale comme dans la solution bouillie, tous les ions Al^{+++} se trouvent sous forme cathodique, et tous les ions SO_4^{--} sous forme anodique; il n'y a pas de formation de complexes; dans la solution 1, le sulfate d'alumine doit répondre à la formule simple :



Dans la solution bouillie, c'est ce même composé qui doit exister, car, comme l'ont montré KUNTZEL, RIESS et KONIGFELD(5), les sels basiques formés par hydrolyse lors de l'ébullition sont si instables qu'ils se décomposent au cours du refroidissement. Cette constatation explique un phénomène observé par MEZEY (34) : par chauffage à l'ébullition, le pH des solutions de sulfate d'alumine est nettement abaissé, mais il revient à sa

.....

[illegible]

[Faint handwritten notes or bleed-through from the reverse side of the page.]

valeur primitive après refroidissement . MEZEY en avait conclu à la formation de sulfatocomplexes d'alumine peu stables et se décomposant à froid; il semble, après les travaux de KUNTZEL, RIESS et KÖNIGFELD, que l'on doit plutôt admettre l'instabilité des sulfates basiques d'alumine.

Nos propres expériences confirment les conclusions tirées par ces auteurs de leurs travaux, à savoir que le chauffage à l'ébullition de solutions de sulfate d'alumine n'y entraîne pas la formation de composés analogues à ceux qui sont présents dans les solutions vertes de sels chromiques.

INFLUENCE DE LA BASIFICATION :

Nous avons montré précédemment (page 31) que la basification des solutions d'alun de chrome joue un rôle non négligeable dans la formation et la structure des complexes. Nous avons voulu vérifier s'il en était de même dans les solutions de sulfate d'alumine.

La basification de solutions de sulfate d'alumine aussi diluées que celles que nous devons employer pour les faire passer sur les résines échangeuses d'ions, est une opération assez délicate. En opérant sur 20 cc d'une solution de sulfate d'alumine 3 M/4 et de basicité zéro, nous avons obtenu des résultats différents suivant que nous utilisions des solutions de soude ou de carbonate. Ces observations sont consignées dans le tableau 3 ci-dessous.

TABLEAU 3
=====

Addition d'alcalis à une solution de $(SC_4)^3 Al_23 M/4$

SOLUTION	:	Nombre	:	OBSERVATIONS	:
AJOUTEE.	:	de ccs.	:		:
-----	:	-----	:	-----	:
Na OH / N	:	2	:	Solution trouble	:
Na OH N/10	:	20	:	- claire	:
CO ₃ Na ₂ / N	:	20	:	- claire	:
CO ₃ Na ₂ N/10	:	20	:	- claire	:
-----	:	-----	:	-----	:

• • •

1925.2

[illegible]

1. The first step is to identify the problem or question that needs to be answered. This involves understanding the context and the specific requirements of the task.

Ce tableau montre que l'on obtient plus facilement des solutions basiques claires par addition de carbonate que par addition de soude; en conséquence, nous avons basifié nos solutions à l'aide d'une solution de carbonate de soude. Nous en avons préparé quatre de même concentration (à savoir 1/10 de molécule par litre) et de basicité croissante soit respectivement 8 - 16 - 24 et 38 degrés Schorlemmer.

Dans aucune de ces solutions, nous n'avons pu déceler la formation de complexes non-chargés ou cathodiques, tous les ions Al^{+++} s'y trouvent à l'état de cations et tous les ions SO_4^{--} à l'état d'anions.

Après ébullition puis refroidissement des solutions à basicités 8 et 16, nous avons obtenu les mêmes résultats qu'avec les solutions primitives. Nous n'avons pas pu opérer sur les solutions à basicité 24 et 38 après ébullition car, par chauffage, ces solutions floçulaient. Par contre, un essai à basicité 34 Schorlemmer, mais de concentration trois fois plus forte que les précédentes (soit 3 M/10), restait clair après ébullition. Nous avons fait passer cette solution sur nos résines et nous avons constaté qu'elle non plus ne contenait pas de sulfato-complexes.

En conclusion on peut dire que la basification des solutions de sulfate d'alumine de concentration inférieure ou égale à 3/10 de molécule par litre ne détermine aucune pénétration d'ion SO_4^{--} à l'intérieur de l'ion complexe,

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

... ..

CHAPITRE IV

INFLUENCE DE L'ADDITION DE SELS NEUTRES.

SOLUTIONS D'ALUN DE CHROME

=====

Depuis les travaux de Wilson et Kern (35), de nombreux auteurs ont étudié l'action des sels neutres sur les liqueurs chromiques, beaucoup d'entre eux ont admis "a priori" que celle-ci se manifestait, en particulier, par une modification de la structure des complexes chromiques. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons fait passer sur les résines échangeuses d'ions des solutions vertes et violettes d'alun de chrome additionnées de quantités croissantes de chlorure de sodium et de sulfate de potassium.

PREPARATION DES SOLUTIONS :

Les solutions violettes étaient préparées par simple dissolution de l'alun à froid et les solutions vertes en faisant bouillir pendant trois heures les solutions violettes dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant.

Dans chaque série, la concentration des essais en alun était la même (1/20 de molécule par litre) mais la concentration en sel neutre variait de zéro à 3 M/10 par litre dans le cas du chlorure de sodium et 3M/20 dans le cas du sulfate de potassium.

.- ADDITION DE NaCl

1 - Solutions à basicité zéro

La composition des solutions violettes et vertes étudiées est donnée par le tableau 4 ci-dessous

.....

The first of these is the fact that the
the second is the fact that the
the third is the fact that the
the fourth is the fact that the
the fifth is the fact that the
the sixth is the fact that the
the seventh is the fact that the
the eighth is the fact that the
the ninth is the fact that the
the tenth is the fact that the

THE SECOND PART OF THE REPORT

The first of these is the fact that the
the second is the fact that the
the third is the fact that the
the fourth is the fact that the
the fifth is the fact that the
the sixth is the fact that the
the seventh is the fact that the
the eighth is the fact that the
the ninth is the fact that the
the tenth is the fact that the

THE THIRD PART OF THE REPORT

THE FOURTH PART OF THE REPORT

The first of these is the fact that the
the second is the fact that the
the third is the fact that the
the fourth is the fact that the
the fifth is the fact that the
the sixth is the fact that the
the seventh is the fact that the
the eighth is the fact that the
the ninth is the fact that the
the tenth is the fact that the

TABLEAU 4Composition des solutions à basicité zéro additionnées de NaCl.

Nos des essais	Concentration en alun/litre	Concentration en NaCl/litre	Conc. en alun Conc. en NaCl	Couleur de la solution primitive
1	M/20	0	-	Violette
2	M/20	M/10	1/2	-
3	M/20	2 M/10	1/4	-
4	M/20	3 M/10	1/6	-
5	M/20	0	-	Verte
6	M/20	M/10	1/2	-
7	M/20	2 M/10	1/4	-
8	M/20	4 M/10	1/6	-

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux 5 et 6

TABLEAU 5

Solutions violettes à basicité zéro additionnées de NaCl

Essais	pH	o/o de Cr			Acidité o/o des complexes	
		cathodique	anodique	non-chargé	cathodi-	non-
					ques	chargés
1	2,52	100	0	0	0	-
2	2,46	100	0	0	8,3	-
3	2,42	100	0	0	7	-
4	2,39	100	0	0	7	-

TABLEAU 6

Solutions vertes à basicité zéro additionnées de chlorure de sodium

Essais	pH	o/o de Cr			Acidité o/o des complexes	
		cathodique	anodique	non-chargé	cathodi-	non-
					ques	chargés
5	1,72	92,5	0	7,5	33,6	100
6	1,65	91,5	0	8,5	31,2	100
7	1,62	89,0	0	11,0	28,2	100
8	1,59	87,0	0	13,0	30,6	100

Ces résultats montrent que l'addition de chlorure de sodium à des solutions d'alun de chrome, de basicité zéro, détermine :

1990 1991 1992 1993 1994

100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000

• • • • •

a) dans le cas des solutions violettes, la formation de chloro-complexes cathodiques dont l'acidité o/o reste à peu près constante pour les concentrations en sel étudiées et correspond approximativement à un atome de chlore masqué pour quatre atomes de chrome.

b) dans le cas des solutions vertes, une augmentation sensible de la proportion de chrome se trouvant à l'état de complexes non-chargés; celle-ci croît avec la concentration de la solution en chlorure,

c) dans les deux cas (solutions violettes et vertes) une légère diminution de la valeur du pH, diminution d'autant plus marquée que la concentration en chlorure est plus forte.

2 - Solutions à basicité 33 -

La composition des solutions est analogue à celle des solutions à basicité zéro et est donnée par le tableau 7

TABLEAU 7

Composition des solutions à basicité 33 additionnées de NaCl

Nos des essais	Concentration en alun/litre	Concentration en NaCl/litre	Conc., en alun Conc. en NaCl	Couleur de la sol. primitive
9	M/20	0	-	Violette
10	M/20	M/10	1/2	-
11	M/20	2 M/10	1/4	-
12	M/20	3 M/10	1/6	-
13	M/20	0	-	verte
14	M/20	M/10	1/2	-
15	M/20	2 M/10	1/4	-
16	M/20	3 M/10	1/6	-

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux 8 et 9.

The first part of the report is devoted to a general description of the project and its objectives. It is followed by a detailed account of the work done during the period covered by the report.

The second part of the report contains a description of the results obtained during the work. It is followed by a discussion of the results and a comparison with the results obtained in other similar projects.

The third part of the report contains a description of the conclusions drawn from the work. It is followed by a list of references and a list of figures.

The fourth part of the report contains a description of the work done during the period covered by the report. It is followed by a discussion of the results and a comparison with the results obtained in other similar projects.

Date		Time		Place		Remarks	
1	1	1	1	1	1	1	1
2	2	2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3	3	3
4	4	4	4	4	4	4	4
5	5	5	5	5	5	5	5
6	6	6	6	6	6	6	6
7	7	7	7	7	7	7	7
8	8	8	8	8	8	8	8
9	9	9	9	9	9	9	9
10	10	10	10	10	10	10	10
11	11	11	11	11	11	11	11
12	12	12	12	12	12	12	12
13	13	13	13	13	13	13	13
14	14	14	14	14	14	14	14
15	15	15	15	15	15	15	15
16	16	16	16	16	16	16	16
17	17	17	17	17	17	17	17
18	18	18	18	18	18	18	18
19	19	19	19	19	19	19	19
20	20	20	20	20	20	20	20
21	21	21	21	21	21	21	21
22	22	22	22	22	22	22	22
23	23	23	23	23	23	23	23
24	24	24	24	24	24	24	24
25	25	25	25	25	25	25	25
26	26	26	26	26	26	26	26
27	27	27	27	27	27	27	27
28	28	28	28	28	28	28	28
29	29	29	29	29	29	29	29
30	30	30	30	30	30	30	30
31	31	31	31	31	31	31	31
32	32	32	32	32	32	32	32
33	33	33	33	33	33	33	33
34	34	34	34	34	34	34	34
35	35	35	35	35	35	35	35
36	36	36	36	36	36	36	36
37	37	37	37	37	37	37	37
38	38	38	38	38	38	38	38
39	39	39	39	39	39	39	39
40	40	40	40	40	40	40	40
41	41	41	41	41	41	41	41
42	42	42	42	42	42	42	42
43	43	43	43	43	43	43	43
44	44	44	44	44	44	44	44
45	45	45	45	45	45	45	45
46	46	46	46	46	46	46	46
47	47	47	47	47	47	47	47
48	48	48	48	48	48	48	48
49	49	49	49	49	49	49	49
50	50	50	50	50	50	50	50
51	51	51	51	51	51	51	51
52	52	52	52	52	52	52	52
53	53	53	53	53	53	53	53
54	54	54	54	54	54	54	54
55	55	55	55	55	55	55	55
56	56	56	56	56	56	56	56
57	57	57	57	57	57	57	57
58	58	58	58	58	58	58	58
59	59	59	59	59	59	59	59
60	60	60	60	60	60	60	60
61	61	61	61	61	61	61	61
62	62	62	62	62	62	62	62
63	63	63	63	63	63	63	63
64	64	64	64	64	64	64	64
65	65	65	65	65	65	65	65
66	66	66	66	66	66	66	66
67	67	67	67	67	67	67	67
68	68	68	68	68	68	68	68
69	69	69	69	69	69	69	69
70	70	70	70	70	70	70	70
71	71	71	71	71	71	71	71
72	72	72	72	72	72	72	72
73	73	73	73	73	73	73	73
74	74	74	74	74	74	74	74
75	75	75	75	75	75	75	75
76	76	76	76	76	76	76	76
77	77	77	77	77	77	77	77
78	78	78	78	78	78	78	78
79	79	79	79	79	79	79	79
80	80	80	80	80	80	80	80
81	81	81	81	81	81	81	81
82	82	82	82	82	82	82	82
83	83	83	83	83	83	83	83
84	84	84	84	84	84	84	84
85	85	85	85	85	85	85	85
86	86	86	86	86	86	86	86
87	87	87	87	87	87	87	87
88	88	88	88	88	88	88	88
89	89	89	89	89	89	89	89
90	90	90	90	90	90	90	90
91	91	91	91	91	91	91	91
92	92	92	92	92	92	92	92
93	93	93	93	93	93	93	93
94	94	94	94	94	94	94	94
95	95	95	95	95	95	95	95
96	96	96	96	96	96	96	96
97	97	97	97	97	97	97	97
98	98	98	98	98	98	98	98
99	99	99	99	99	99	99	99
100	100	100	100	100	100	100	100

The last part of the report contains a list of references and a list of figures.

TABLEAU 8Solutions violettes à basicité 33 additionnées de NaCl

Essais	pH	o/o de Cr			Acidité o/o des	
		cathodique	anodique	non-chargé	complexes	
					cathodi-ques	non-chargés
9	3,30	100	0	0	8,5	-
10	3,26	96,2	0	3,8	12,9	65,8
11	3,25	96,0	0	4,0	13,2	100
12	3,23	95,0	0	5,0	17,5	100

TABLEAU 9Solutions vertes à basicité 33 additionnées de NaCl

Essais	pH	o/o de Cr			Acidité o/o des	
		cathodique	anodique	non-chargé	xcomplexes	
					cathodi-ques	non-chargés
13	3,30	94,5	0	5,5	17,6	60
14	3,25	94,5	0	5,5	19,4	100
15	3,21	94,0	0	6,0	7,4	100
16	3,18	91,7	0	8,3	4,8	100

.....

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE

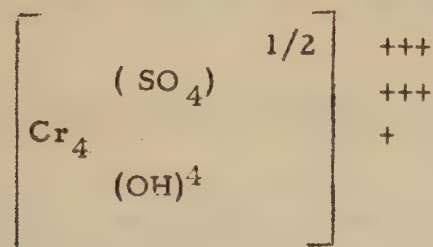
FARM INFORMATION		CROP INFORMATION		FARMER INFORMATION	
1. Name of Farm		2. Location of Farm		3. Name of Farmer	
4. Address of Farm		5. County		6. State	
7. Zip Code		8. Farm Size (Acres)		9. Farm Type	
10. Farm Use		11. Farm Income		12. Farm Expenses	
13. Farm Assets		14. Farm Liabilities		15. Farm Net Worth	
16. Farm Production		17. Farm Sales		18. Farm Purchases	
19. Farm Labor		20. Farm Machinery		21. Farm Equipment	
22. Farm Buildings		23. Farm Land		24. Farm Water	
25. Farm Crops		26. Farm Livestock		27. Farm Other	
28. Farm History		29. Farm Future		30. Farm Notes	

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE

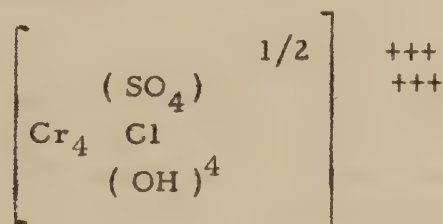
FORM 10-1 (Rev. 1-1-64)

FARM INFORMATION		CROP INFORMATION		FARMER INFORMATION	
1. Name of Farm		2. Location of Farm		3. Name of Farmer	
4. Address of Farm		5. County		6. State	
7. Zip Code		8. Farm Size (Acres)		9. Farm Type	
10. Farm Use		11. Farm Income		12. Farm Expenses	
13. Farm Assets		14. Farm Liabilities		15. Farm Net Worth	
16. Farm Production		17. Farm Sales		18. Farm Purchases	
19. Farm Labor		20. Farm Machinery		21. Farm Equipment	
22. Farm Buildings		23. Farm Land		24. Farm Water	
25. Farm Crops		26. Farm Livestock		27. Farm Other	
28. Farm History		29. Farm Future		30. Farm Notes	

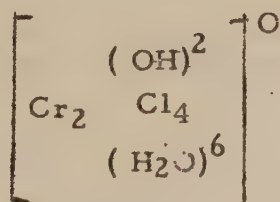
On constate que pour les essais préparés à partir de la solution violette (tableau 8), l'acidité o/o des complexes cathodiques croît avec la concentration en chlorure. Les valeurs trouvées pour les essais 9 et 12 laissent supposer que dans la solution ne contenant pas de chlorure, le chrome cathodique se trouve sous la forme du cation complexe:



alors que si la concentration en chlorure atteint 6 molécules pour une molécule d'alun, un atome de chlore pénètre à l'intérieur du cation complexe qui perd une charge positive et devient :



De plus, la proportion de chrome faisant partie de complexes non-chargés croît avec la concentration en chlorure; quand celle-ci est de 2 molécules pour une molécule d'alun (essai 10), on trouve pour ces complexes une acidité o/o voisine de 66, ce qui correspond à la formule :



Pour des concentrations supérieures en chlorure, on trouve une acidité o/o égale à 100, ce qui signifie que les complexes non-chargés ne contiennent plus que des groupements chloros, les groupements hydroxos ayant été éliminés complètement.

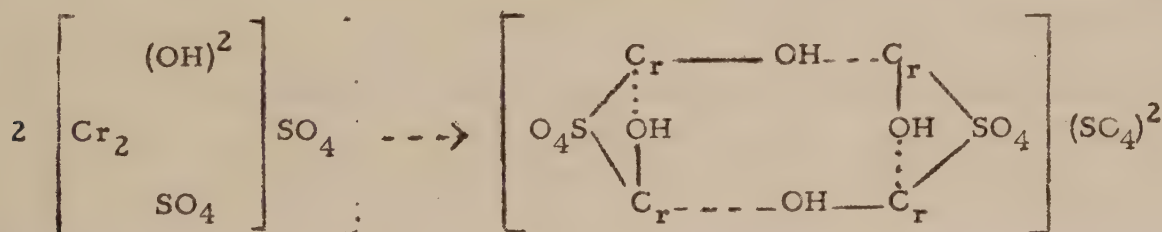
Dans le cas des solutions vertes, tant que la concentration en chlorure ne dépasse pas 2 molécules pour 1 molécule d'alun, la proportion de chrome non-chargé reste constante, mais l'acidité o/o des complexes cathodiques croît de même que celle des complexes non-chargés qui atteint 100. Pour des concentrations supérieures, la proportion du chrome non-chargé augmente, tandis que l'acidité o/o des complexes cathodiques diminue.

Comparaison entre les résultats obtenus à basicité zéro et à basicité 33.

Si l'on compare les pH des diverses solutions étudiées, on constate que, à basicité zéro, les solutions vertes sont nettement plus acides que les solutions violettes; à basicité 33, au contraire, les solutions vertes et violettes ont à peu près le même pH. Ceci permet de supposer que tout l'acide libéré par hydrolyse au cours du chauffage est neutralisé au cours de la basification.

Les résultats consignés dans les tableaux 5 et 8 montrent que, pour une concentration donnée en chlorure de sodium, l'acidité o/o des complexes cathodiques et la proportion de chrome à l'état de complexes non-chargés sont plus fortes dans les solutions à basicité 33 que dans les solutions à basicité zéro; la basification des solutions violettes semble favoriser la formation des complexes.

En comparant les chiffres des tableaux 6 et 9 on voit que c'est le phénomène inverse qui se produit dans le cas des solutions vertes; pour celles-ci, la basification entraîne une diminution de la capacité de formation de complexes. Cette différence est vraisemblablement due au fait que les solutions vertes basiques contiennent des composés fortement oliifiés qui prennent naissance conformément à une réaction du type :



Les groupements OH oliifiés étant plus fortement liés aux atomes de chrome sont plus difficilement éliminés par les groupements chloros que les OH non oliifiés, d'où formation moindre d'acidocomplexes.

.....

II - ADDITION DE $\text{SO}_4 \text{K}_2$

1 - Solutions à basicité zéro -

La composition des solutions étudiées est donnée dans le tableau 10.

TABLEAU 10

Composition des solutions à basicité zéro additionnées de $\text{SO}_4 \text{K}_2$

Nos des essais	Concentration en alun/litre	Concentration en $\text{SO}_4 \text{K}_2$ /litre	Conc. en alun. Conc. en $\text{SO}_4 \text{K}_2$	Couleur de la sol. primitive
17	M/20	0	-	Violette
18	M/20	M/20	1	-
19	M/20	2 M/20	1/2	-
20	M/20	3 M/20	1/3	-
21	M/20	0	-	Verte
22	M/20	M/20	1	
23	M/20	2 M/20	1/2	
24	M/20	3 M/20	1/3	-

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux 11 et 12.

1. The first part of the document is a list of the names of the persons who have been appointed to the various offices of the Board of Directors of the Corporation. The names are as follows:

List of Directors					
1	John A. Smith	2	James B. Jones	3	William C. Brown
4	Robert D. White	5	Charles E. Black	6	Thomas F. Green
7	Henry G. Gray	8	George H. White	9	Frank I. Black
10	Edward J. Brown	11	Albert K. Green	12	Richard L. White
13	Samuel M. Black	14	David N. Brown	15	Joseph O. Green
16	Benjamin P. White	17	Charles Q. Black	18	William R. Brown
19	John S. Green	20	James T. White	21	Robert U. Black
22	Thomas V. Brown	23	Charles W. Green	24	Frank X. White
25	George Y. Black	26	Edward Z. Brown	27	Albert A. Green
28	Richard B. White	29	Joseph C. Black	30	David D. Brown
31	Samuel E. Green	32	Benjamin F. White	33	Charles G. Black
34	William H. Brown	35	George I. Green	36	Thomas J. White
37	Robert K. Black	38	Charles L. Brown	39	Frank M. Green
40	Edward N. White	41	Albert O. Black	42	Richard P. Brown
43	Samuel Q. Green	44	Benjamin R. White	45	Charles S. Black
46	William T. Brown	47	George U. Green	48	Thomas V. White
49	Robert W. Black	50	Charles X. Brown	51	Frank Y. Green
52	Edward Z. White	53	Albert A. Black	54	David B. Brown
55	Joseph C. Green	56	Richard D. White	57	Samuel E. Black
58	Benjamin F. Brown	59	Charles G. Green	60	William H. White
61	George I. Black	62	Thomas J. Brown	63	Robert K. Green
64	Charles L. White	65	Frank M. Black	66	Edward N. Brown
67	Albert O. Green	68	Richard P. White	69	Samuel Q. Black
70	Benjamin R. Brown	71	Charles S. Green	72	William T. White
73	George U. Black	74	Thomas V. Brown	75	Robert W. Green
76	Charles X. White	77	Frank Y. Black	78	Edward Z. Brown
79	Albert A. Green	80	David B. White	81	Joseph C. Black
82	Richard D. Brown	83	Samuel E. Green	84	Benjamin F. White
85	Charles G. Black	86	William H. Brown	87	George I. Green
88	Thomas J. White	89	Robert K. Black	90	Charles L. Brown
91	Frank M. Green	92	Edward N. White	93	Albert O. Black
94	Richard P. Brown	95	Samuel Q. Green	96	Benjamin R. White
97	Charles S. Black	98	William T. Brown	99	George U. Green
100	Thomas V. White				

The above list of names is a complete list of the persons who have been appointed to the various offices of the Board of Directors of the Corporation.

TABLEAU 11Solutions violettes à basicité zéro additionnées de $\text{SO}_4 \text{K}_2$

Essais	pH	o/o de chrome			Acidité o/o des complexes	
		cathodique	anodique	non-chargé	cathodiques	non-chargés
17	2,52	100	0	0	0	-
18	2,56	100	0	0	8,3	-
19	2,61	100	0	0	11,6	-
20	2,67	100	0	0	13,3	-

TABLEAU 12Solutions vertes à basicité zéro additionnées de $\text{SO}_4 \text{K}_2$

Essais	pH	o/o de chrome			Acidité o/o des complexes	
		cathodique	anodique	non-chargé	cathodiques	non-chargés
21	1,72	92,5	0	7,5	33,6	100
22	1,78	90	0	10,0	40,6	100
23	1,84	86,9	0	13,1	42,3	100
24	1,91	85,7	0	14,3	36,0	100

Ces résultats montrent que :

....

TABLE 1

Summary of the results of the analysis of the data from the 1960-1961 season

Year	Area	Population	Area	Population	Area	Population	Area	Population
1960	1	100	2	200	3	300	4	400
1961	1	100	2	200	3	300	4	400
1962	1	100	2	200	3	300	4	400
1963	1	100	2	200	3	300	4	400
1964	1	100	2	200	3	300	4	400
1965	1	100	2	200	3	300	4	400
1966	1	100	2	200	3	300	4	400
1967	1	100	2	200	3	300	4	400
1968	1	100	2	200	3	300	4	400
1969	1	100	2	200	3	300	4	400
1970	1	100	2	200	3	300	4	400

TABLE 2

Summary of the results of the analysis of the data from the 1960-1961 season

Year	Area	Population	Area	Population	Area	Population	Area	Population
1960	1	100	2	200	3	300	4	400
1961	1	100	2	200	3	300	4	400
1962	1	100	2	200	3	300	4	400
1963	1	100	2	200	3	300	4	400
1964	1	100	2	200	3	300	4	400
1965	1	100	2	200	3	300	4	400
1966	1	100	2	200	3	300	4	400
1967	1	100	2	200	3	300	4	400
1968	1	100	2	200	3	300	4	400
1969	1	100	2	200	3	300	4	400
1970	1	100	2	200	3	300	4	400

Summary of the results of the analysis of the data from the 1960-1961 season

a) dans le cas des solutions violettes, l'addition de sulfate détermine la formation d'acidocomplexes cathodiques dont l'acidité o/o croît avec la concentration de la solution en sulfate, ainsi quand celle-ci atteint deux molécules pour une molécule d'alun (sans compter la molécule constitutive de l'alun) il y a approximativement, dans le complexe, un groupement sulfato pour six atomes de chrome.

b) dans le cas des solutions vertes, la proportion de chrome non-chargé augmente de façon sensible avec la concentration en sulfate; les complexes non chargés ne contiennent que des groupements sulfatos coordonnés,

c) dans les deux séries de solutions, le pH croît avec la concentration en sulfate.

2 - Solutions à basicité 33

La composition des solutions étudiées est donnée dans le tableau 13 :

TABLEAU 13

Composition des solutions à basicité 33 additionnées de $\text{SO}_4 \text{K}_2$

Nos des essais	concentration en alun/litre	Concentration en $\text{SO}_4 \text{K}_2$ /litre	Conc. en alun Conc. en $\text{SO}_4 \text{K}_2$	Coloration de de la sol. prim
25	M/20	0	-	violette
26	M/20	M/20	1	-
27	M/20	2 M/20	1/2	-
28	M/20	3 M/20	1/3	-
29	M/20	0	-	verte
30	M/20	M/20	1	-
31	M/20	2 M/20	1/2	-
32	M/20	3 M/20	1/3	-

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux 14 et 15.

1900

1. The first group of people who are interested in the study of the history of the United States are the people who are interested in the history of the United States.

1. The first group of people who are interested in the study of the history of the world are the historians. They are people who are interested in the past and who want to know what happened in the world. They study the past in order to learn about the present and to predict the future.

TABLEAU 14

Solutions violettes à basicité 33 additionnées de SO_4K_2

Essais	pH	o/o de chrome			Acidité o/o des complexes	
		cathodique	anodique	non-chargé	cathod.	non-chargés
25	3,30	100	0	0	8,5	-
26	3,36	94,8	0	5,2	5	60
27	3,39	92,4	0	7,6	0	65
28	3,43	91,7	0	8,3	0	100

TABLEAU 15

Solutions vertes à basicité 33 additionnées de SO_4K_2

Essais	pH	o/o de chrome			Acidité o/o des complexes	
		cathodique	anodique	non-chargé	cathod.	non-chargés
29	3,30	94,5	0	5,5	17,6	60
30	3,36	94,9	0	5,1	24,3	66
31	3,38	93,4	0	6,6	28,5	100
32	3,43	91,7	0	8,3	52,8	100

On constate que :

.....

Table 1

Summary of the results of the analysis of the data obtained from the experiments conducted in the laboratory of the Department of Physics, University of California, San Diego, during the period from January 1, 1961, to December 31, 1962.

Run No.	Time (min)	Temperature (°C)	Pressure (mm Hg)	Flow Rate (ml/min)	Concentration (%)	Yield (%)	Purity (%)	Recovery (%)
1	10	25	760	1.0	10.0	85	95	90
2	20	25	760	1.0	10.0	85	95	90
3	30	25	760	1.0	10.0	85	95	90
4	40	25	760	1.0	10.0	85	95	90
5	50	25	760	1.0	10.0	85	95	90
6	60	25	760	1.0	10.0	85	95	90
7	70	25	760	1.0	10.0	85	95	90
8	80	25	760	1.0	10.0	85	95	90
9	90	25	760	1.0	10.0	85	95	90
10	100	25	760	1.0	10.0	85	95	90
11	110	25	760	1.0	10.0	85	95	90
12	120	25	760	1.0	10.0	85	95	90
13	130	25	760	1.0	10.0	85	95	90
14	140	25	760	1.0	10.0	85	95	90
15	150	25	760	1.0	10.0	85	95	90
16	160	25	760	1.0	10.0	85	95	90
17	170	25	760	1.0	10.0	85	95	90
18	180	25	760	1.0	10.0	85	95	90
19	190	25	760	1.0	10.0	85	95	90
20	200	25	760	1.0	10.0	85	95	90

Table 2

Summary of the results of the analysis of the data obtained from the experiments conducted in the laboratory of the Department of Physics, University of California, San Diego, during the period from January 1, 1961, to December 31, 1962.

Run No.	Time (min)	Temperature (°C)	Pressure (mm Hg)	Flow Rate (ml/min)	Concentration (%)	Yield (%)	Purity (%)	Recovery (%)
1	10	25	760	1.0	10.0	85	95	90
2	20	25	760	1.0	10.0	85	95	90
3	30	25	760	1.0	10.0	85	95	90
4	40	25	760	1.0	10.0	85	95	90
5	50	25	760	1.0	10.0	85	95	90
6	60	25	760	1.0	10.0	85	95	90
7	70	25	760	1.0	10.0	85	95	90
8	80	25	760	1.0	10.0	85	95	90
9	90	25	760	1.0	10.0	85	95	90
10	100	25	760	1.0	10.0	85	95	90
11	110	25	760	1.0	10.0	85	95	90
12	120	25	760	1.0	10.0	85	95	90
13	130	25	760	1.0	10.0	85	95	90
14	140	25	760	1.0	10.0	85	95	90
15	150	25	760	1.0	10.0	85	95	90
16	160	25	760	1.0	10.0	85	95	90
17	170	25	760	1.0	10.0	85	95	90
18	180	25	760	1.0	10.0	85	95	90
19	190	25	760	1.0	10.0	85	95	90
20	200	25	760	1.0	10.0	85	95	90

a) pour les essais préparés à partir de la solution violette, la proportion de chrome non-chargé croît avec la concentration en sulfate tandis que l'acidité o/o des complexes cathodiques diminue. On peut supposer que les complexes non-chargés se forment aux dépens des acido-complexes primitivement présents dans la solution. Cette opinion est confirmée par le fait que l'acidité o/o des complexes non-chargés n'atteint 100 que pour une concentration en sulfate ajouté de trois molécules pour une molécule d'alun; il y a déplacement progressif des groupements hydroxos coordonnés par des groupements sulfates. Il est intéressant de noter que tous les complexes sont à l'état non-chargé quand la concentration en sulfate ajouté atteint deux molécules pour une molécule d'alun.

b) pour les solutions vertes, la quantité de chrome non-chargé est sensiblement la même que dans les essais préparés à partir de la solution violette, par contre, l'acidité o/o des complexes cathodiques croît avec la concentration en sulfate. De plus; l'élimination totale des groupements hydroxos dans les complexes non-chargés se fait pour une concentration en sulfate plus faible que dans le cas des solutions violettes.

Pour les deux séries de solutions, le pH croît avec la concentration en sulfate.

Comparaison entre les résultats obtenus à basicité zéro et à basicité 33

Comme nous l'avons déjà signalé dans le cas de l'addition de chlorure de sodium, les solutions des séries verte et violette ont le même pH à basicité 33, contrairement à ce qui se passe à basicité zéro.

En comparant les chiffres du tableau 11 à ceux du tableau 14, on constate que la basification des essais de la série violette favorise la formation des complexes non-chargés. Pour les solutions vertes, au contraire, (tableaux 12 et 15) la proportion de chrome non-chargé est plus grande à basicité zéro qu'à basicité 33. Nous avons observé le même phénomène dans l'étude des solutions additionnées de chlorure, l'explication que nous en avons donnée (olification plus poussée) doit également être valable pour les solutions additionnées de sulfate.

... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

Comparaison entre l'action des chlorures et celle des sulfates sur les solutions d'alun de chrome.

Nous avons vérifié un phénomène observé depuis longtemps (36) à savoir que l'addition de chlorure neutre à une solution d'un sel chromique diminue son pH alors que l'addition de sulfate l'augmente. Dans le cas des chlorures, on admet généralement qu'il y a augmentation de la concentration en ions H^+ par suite de l'hydratation des ions du sel neutre. Cette explication n'est plus valable dans le cas de l'addition de sulfate, sinon on observerait également une diminution de la valeur du pH; cette diminution serait même encore plus sensible qu'avec les chlorures, car le pouvoir d'hydratation des ions SO_4^{--} est supérieur à celui des ions Cl^- . On a donc été amené à admettre une autre interprétation: le sulfate ajouté réagit avec l'acide sulfurique libre pour donner du sulfate acide; celui-ci étant moins ionisé que l'acide sulfurique, le pH augmente. Quoiqu'il en soit, il semble que la formation d'ions complexes par addition de sels neutres à des solutions d'alun de chrome n'ait qu'une influence très faible sinon nulle sur les variations de la valeur du pH. En effet, prenons par exemple, le cas des solutions vertes à basicité zéro; les tableaux 6 et 12 montrent que la proportion de chrome non cathodique est à peu près la même dans les deux cas (addition de chlorure et de sulfate) alors que le pH varie de façon nettement inverse.

Si l'on considère la faculté que possèdent les chlorures et les sulfates neutres de donner des ions complexes dans les solutions d'alun de chrome, on constate que pour des concentrations équivalentes en sel neutre, les sulfates agissent plus fortement dans le cas des solutions violettes (tableaux 5 et 11, 8 et 14); dans le cas des solutions vertes, au contraire, la proportion de chrome non cathodique est sensiblement la même pour des concentrations équivalentes en chlorure et en sulfate.

Notons enfin que nos résultats diffèrent de ceux qui ont été obtenus par Serfass et Theis (37). D'après ces auteurs, dans une solution de sulfate chromique de basicité 36 additionnée de sulfate de soude, la quantité de sulfate complexe est indépendante de la concentration totale en sulfate.

The first of these is the question of the origin of the human race. It is a question which has been discussed for centuries, and which has given rise to many different theories. The most common of these is the theory of evolution, which holds that the human race has evolved from a common ancestor. This theory is supported by many facts, and is generally accepted by the scientific community. Another theory is the theory of creation, which holds that the human race was created by God. This theory is also supported by many facts, and is generally accepted by the religious community. There are also many other theories, such as the theory of polygenism, which holds that the human race has evolved from many different ancestors. This theory is generally rejected by the scientific community, but is still held by some people. The question of the origin of the human race is a very important one, and it is one which should be discussed by all people who are interested in the history of the human race.

The second of these is the question of the development of the human race. It is a question which has also been discussed for centuries, and which has given rise to many different theories. The most common of these is the theory of evolution, which holds that the human race has evolved from a common ancestor. This theory is supported by many facts, and is generally accepted by the scientific community. Another theory is the theory of creation, which holds that the human race was created by God. This theory is also supported by many facts, and is generally accepted by the religious community. There are also many other theories, such as the theory of polygenism, which holds that the human race has evolved from many different ancestors. This theory is generally rejected by the scientific community, but is still held by some people. The question of the development of the human race is a very important one, and it is one which should be discussed by all people who are interested in the history of the human race.

The third of these is the question of the future of the human race. It is a question which has also been discussed for centuries, and which has given rise to many different theories. The most common of these is the theory of evolution, which holds that the human race has evolved from a common ancestor. This theory is supported by many facts, and is generally accepted by the scientific community. Another theory is the theory of creation, which holds that the human race was created by God. This theory is also supported by many facts, and is generally accepted by the religious community. There are also many other theories, such as the theory of polygenism, which holds that the human race has evolved from many different ancestors. This theory is generally rejected by the scientific community, but is still held by some people. The question of the future of the human race is a very important one, and it is one which should be discussed by all people who are interested in the history of the human race.

SOLUTIONS DE SULFATE D'ALUMINE

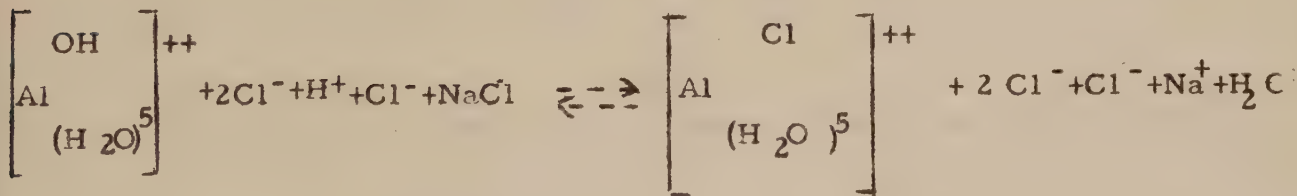
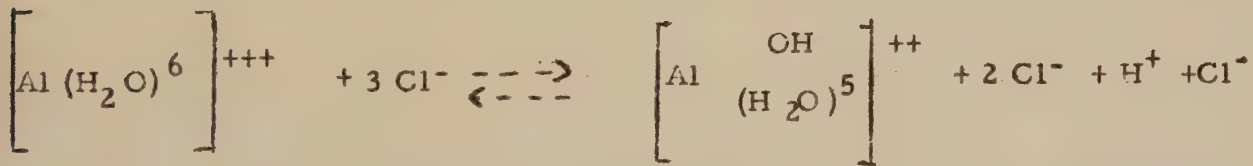
Dans la pratique, le tannage à l'alun se fait toujours en présence de sels neutres; il est donc intéressant de savoir comment ces composés agissent sur les solutions de sulfate d'alumine. Peu d'auteurs ont abordé ce problème.

Wilson et Kuan (38) ont constaté que l'addition de chlorure à une solution de sulfate d'alumine entraînait une diminution de la valeur de son pH tandis que pour l'addition de sulfate l'acidité de la solution diminuait; tout se passe donc comme dans le cas des solutions chromiques.

Thomas et Whitehead (39) ont proposé une explication. Ils supposent que par addition de chlorure, deux facteurs vont jouer sur le pH:

1° concentration de la solution par hydratation des ions Cl^- et Na^+ , ce qui aura pour effet d'abaisser le pH

2° pénétration de groupements chloros dans le complexe aux dépens de groupements hydroxos formés par hydrolyse; prenant le cas du chlorure d'aluminium, Thomas et Whitehead représentent cette transformation par les deux équations suivantes :



Cette formation de chlorocomplexes diminuant l'activité des ions H^+ se manifestera par une élévation de pH. Thomas et Whitehead supposent que cet effet est masqué par celui de l'hydratation.

Si l'on ajoute du sulfate au lieu du chlorure, outre les deux facteurs déjà signalés pour le chlorure, un troisième agira sur le pH de la solution à savoir la formation de sulfate acide par action des ions SO_4^{--} sur les ions H^+ libérés par hydrolyse, ce facteur tendant à augmenter le pH. Thomas et Whitehead supposent que l'effet de l'hydratation des ions SO_4^{--} et Na^{++} est masqué par les deux autres (pénétration des groupements sulfatos et formation de sulfate acide) ce qui expliquerait l'élévation de pH constatée quand on ajoute du sulfate neutre à une solution de sulfate d'alumine.

C'est "à priori" que Thomas et Whitehead ont admis la pénétration des groupements chloros et sulfatos dans les complexes aluminiques; nous avons voulu vérifier si cette hypothèse correspondait à la réalité.

Pour cela nous avons étudié trois séries de solutions dont les basicités Schorlemmer étaient respectivement

0 - 22 - 33

Chaque série était constituée d'essais de concentration croissante en sel neutre.

I - Addition de NaCl

La concentration en sulfate d'alumine de tous les essais était identique à savoir 1/10 de molécule par litre; la concentration en chlorure variait de 0 à 6 molécules de NaCl pour 1 molécule de $(\text{SO}_4)^3\text{Al}_2$.

La composition des solutions est donnée par le tableau 16.

....

TABLEAU 16

Composition des solutions additionnées de NaCl

Essais	Basicité	Concentration : en $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ / litre	Concentration en NaCl/litre	Conc. en $(\text{SO}_4)_3 \text{Al}_2$: conc. en NaCl
1	0	M/20	0	-
2	0	M/20	M/10	1/2
3	0	M/20	2 M/10	1/4
4	0	M/20	3 M/10	1/6
5	22	M/20	0	-
6	22	M/20	M/10	1/2
7	22	M/20	2 M/10	1/4
8	22	M/20	3 M/10	1/6
9	33	M/20	0	-
10	33	M/20	M/10	1/2
11	33	M/20	2 M/10	1/4
12	33	M/20	3 M/10	1/6

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 17.

TABLEAU 17

Solutions additionnées de NaCl

Essais	o/o Al cathodique	o/o $\text{SO}_4 \text{H}^2$ cathodique	Acidité o/o des complexes cathodiques
1	100	0	0
2	100	0	0
3	100	0	0
4	100	12,5	12,5
5	100	0	0
6	100	0	0
7	100	0	0
8	100	12,8	10
9	100	0	0
10	100	0	0
11	100	0	0
12	100	0	0

Ces résultats montrent que l'addition de chlorure de sodium à des solutions de sulfate d'alumine a peu d'influence sur la formation d'acido-complexes ; il ne s'en forme que pour des concentrations relativement fortes en chlorure (essais 4 et 8 contenant 6 NaCl pour $1(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$). On remarquera que tout l'aluminium reste à l'état cathodique et que l'acidité o/o des complexes est faible (approximativement 1 Cl masqué pour 3 atomes de Al).

De plus, la basicité semble avoir une influence assez considérable: l'acidité o/o des complexes cathodiques diminue quand la basicité de la solution augmente, elle devient nulle quand celle-ci atteint 33° Schor. On en conclut que la présence des groupements hydroxés à l'intérieur de l'ion complexe empêche la pénétration de groupements chloros dont le pouvoir de pénétration est faible. Dans les solutions normales ou faiblement basiques, les groupements chloros remplacent les molécules d'eau coordonnées à l'atome d'Al.

II - Influence de SO_4K_2

La composition des solutions étudiées est donnée dans le tableau 18 ci-après :

.....

TABLEAU 18

Composition des solutions additionnées de K_2SO_4

Essais	Basicité	Concentration en $Al_2(SO_4)_3$ / litre	Concentration en K_2SO_4 / litre	Conc. en $Al_2(SO_4)_3$ Conc. en K_2SO_4
13	0	M/20	0	-
14	0	M/20	M/20	1
15	0	M/20	2 M/20	1/2
16	0	M/20	3 M/20	1/3
17	22	M/20	0	-
18	22	M/20	M/20	1
19	22	M/20	2 M/20	1/2
20	22	M/20	3 M/20	1/3
21	33	M/20	0	-
22	33	M/20	M/20	1
23	33	M/20	2 M/20	1/2
24	33	M/20	3 M/20	1/3

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 19.

Table 1

Table 1. Summary of the results of the analysis of variance for the effect of the treatment on the response variable.

Treatment	Response Variable	Mean	Standard Error	Sum of Squares	D.F.	F-Value	P-Value
Control	Yield	1.2	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T1	Yield	1.5	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T2	Yield	1.8	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T3	Yield	2.1	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T4	Yield	2.4	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T5	Yield	2.7	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T6	Yield	3.0	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T7	Yield	3.3	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T8	Yield	3.6	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T9	Yield	3.9	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T10	Yield	4.2	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T11	Yield	4.5	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T12	Yield	4.8	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T13	Yield	5.1	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T14	Yield	5.4	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T15	Yield	5.7	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T16	Yield	6.0	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T17	Yield	6.3	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T18	Yield	6.6	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T19	Yield	6.9	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T20	Yield	7.2	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T21	Yield	7.5	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T22	Yield	7.8	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T23	Yield	8.1	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T24	Yield	8.4	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T25	Yield	8.7	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T26	Yield	9.0	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T27	Yield	9.3	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T28	Yield	9.6	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T29	Yield	9.9	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T30	Yield	10.2	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T31	Yield	10.5	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T32	Yield	10.8	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T33	Yield	11.1	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T34	Yield	11.4	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T35	Yield	11.7	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T36	Yield	12.0	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T37	Yield	12.3	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T38	Yield	12.6	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T39	Yield	12.9	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T40	Yield	13.2	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T41	Yield	13.5	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T42	Yield	13.8	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T43	Yield	14.1	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T44	Yield	14.4	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T45	Yield	14.7	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T46	Yield	15.0	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T47	Yield	15.3	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T48	Yield	15.6	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T49	Yield	15.9	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T50	Yield	16.2	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T51	Yield	16.5	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T52	Yield	16.8	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T53	Yield	17.1	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T54	Yield	17.4	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T55	Yield	17.7	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T56	Yield	18.0	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T57	Yield	18.3	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T58	Yield	18.6	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T59	Yield	18.9	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T60	Yield	19.2	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T61	Yield	19.5	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T62	Yield	19.8	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T63	Yield	20.1	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T64	Yield	20.4	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T65	Yield	20.7	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T66	Yield	21.0	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T67	Yield	21.3	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T68	Yield	21.6	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T69	Yield	21.9	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T70	Yield	22.2	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T71	Yield	22.5	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T72	Yield	22.8	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T73	Yield	23.1	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T74	Yield	23.4	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T75	Yield	23.7	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T76	Yield	24.0	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T77	Yield	24.3	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T78	Yield	24.6	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T79	Yield	24.9	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T80	Yield	25.2	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T81	Yield	25.5	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T82	Yield	25.8	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T83	Yield	26.1	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T84	Yield	26.4	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T85	Yield	26.7	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T86	Yield	27.0	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T87	Yield	27.3	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T88	Yield	27.6	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T89	Yield	27.9	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T90	Yield	28.2	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T91	Yield	28.5	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T92	Yield	28.8	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T93	Yield	29.1	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T94	Yield	29.4	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T95	Yield	29.7	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T96	Yield	30.0	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T97	Yield	30.3	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T98	Yield	30.6	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T99	Yield	30.9	0.1	1.0	1	1.0	0.3
T100	Yield	31.2	0.1	1.0	1	1.0	0.3

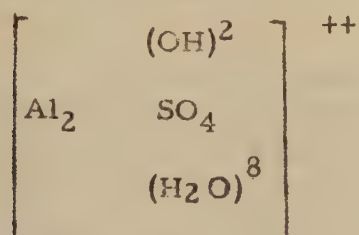
Table 1. Summary of the results of the analysis of variance for the effect of the treatment on the response variable.

TABLEAU 19

Solutions additionnées de K_2SO_4

Essais	o/o Al cathodique	o/o $SO_4 H^2$ cathodique	Acidité o/o des complexes cathodiques
13	100	0	-
14	100	0	-
15	100	0	-
16	100	0	-
17	100	0	-
18	100	traces	-
19	100	6, 1	5, 5
20	100	6, 5	5, 7
21	100	0	-
22	100	4, 3	3, 0
23	100	5, 1	3, 5
24	100	5, 0	33, 3

Ces résultats montrent que dans tous les essais étudiés la totalité de l'aluminium se trouve à l'état cathodique. De plus, à basicité zéro, il n'y a aucune formation d'acidocomplexes cathodiques; à basicité 22, l'action du sulfate se manifeste quand la concentration dépasse une molécule pour une molécule de sulfate d'alumine; toutefois l'acidité o/o des complexes formés reste très faible et correspond approximativement à 1 SO_4 masqué pour 11 atomes d'Al. A basicité 33, il y a formation de sulfato-complexes cathodiques dès que la concentration en sulfate atteint 1 molécule pour 1 $(\text{SO}_4)^3\text{Al}_2$; quand elle atteint 3 molécules pour 1 $(\text{SO}_4)^3\text{Al}_2$ (essai 24) l'acidité o/o est de 33,3 ce qui correspond à un SO_4 masqué pour 2 atomes d'Al, dans ce cas l'ion complexe doit répondre à la formule :



Signalons qu'en laissant vieillir quarante jours les essais à basicités 0 et 22 nous avons observé la formation d'acidocomplexes dans les essais 14 - 15 - 16 et 18 et l'acidité o/o des complexes des essais 19 et 20 était nettement plus élevée que celle que l'on avait trouvée lors du premier passage effectué deux jours après la préparation des solutions.

En résumé, dans les solutions de sulfate d'alumine additionnées de sulfate neutre, la formation d'acidocomplexes est favorisée par la basification, elle croît avec la concentration en sulfate et reste toujours assez faible. Dans aucun des cas étudiés, nous n'avons décelé la présence de complexes anodiques ou non chargés.

Comparaison entre l'action des chlorures et celle des sulfates

Les résultats que nous avons obtenus montrent une différence sensible dans l'action des chlorures et des sulfates neutres sur les solutions de sulfate d'alumine à diverses basicités. On constate que pour des quantités équivalentes en sel neutre (concentration égale à 3 N/10):

The first part of the report deals with the general situation of the country. It is a very interesting and informative study of the country's development. The second part of the report deals with the specific details of the country's development. It is a very detailed and thorough study of the country's development.

The third part of the report deals with the specific details of the country's development. It is a very detailed and thorough study of the country's development. The fourth part of the report deals with the specific details of the country's development. It is a very detailed and thorough study of the country's development.

The fifth part of the report deals with the specific details of the country's development. It is a very detailed and thorough study of the country's development. The sixth part of the report deals with the specific details of the country's development. It is a very detailed and thorough study of the country's development.

The seventh part of the report deals with the specific details of the country's development. It is a very detailed and thorough study of the country's development. The eighth part of the report deals with the specific details of the country's development. It is a very detailed and thorough study of the country's development.

The ninth part of the report deals with the specific details of the country's development. It is a very detailed and thorough study of the country's development. The tenth part of the report deals with the specific details of the country's development. It is a very detailed and thorough study of the country's development.

The eleventh part of the report deals with the specific details of the country's development. It is a very detailed and thorough study of the country's development. The twelfth part of the report deals with the specific details of the country's development. It is a very detailed and thorough study of the country's development.

1° à basicité zéro, l'addition de chlorure détermine la formation d'acidocomplexes immédiatement tandis que l'addition de sulfate ne le fait qu'après vieillissement des solutions,

2° à basicité 22, dans le cas de l'addition de chlorure, l'acidité des acidocomplexes cathodiques est plus faible qu'à basicité zéro; dans le cas de l'addition de sulfate, au contraire, elle n'est plus négligeable mais elle reste inférieure à celle des acidocomplexes formés par addition de chlorure,

3° à basicité 33, alors que l'addition de chlorure ne provoque plus du tout la formation d'acidocomplexes, l'addition de sulfate conduit à une forte proportion de groupements SO_4 cathodiques.

Si nous examinons l'hypothèse de Thomas et Whitehead à la lumière de ces résultats, nous sommes obligés d'admettre qu'elle est en contradiction avec les faits. En effet, le déplacement des groupements hydroxos par des groupements chloros est très improbable car nous avons vu que la pénétration de ces groupements est nulle dans les solutions basiques, c'est-à-dire dans les solutions où il y a des OH remplaçables,

Dans le cas de l'addition de sulfate, l'hypothèse de Thomas et Whitehead serait plus vraisemblable du fait que la basicité favorise la formation d'acidocomplexes; mais, d'une part, rien ne prouve que la pénétration des groupements sulfatos se fasse aux dépens des groupements hydroxos, il est même plus logique de penser qu'il y a élimination de groupements aquos; d'autre part, nous avons vu que les sulfatocomplexes ne prennent pas naissance dans les solutions à basicité zéro, or c'est dans ces solutions que Thomas et Whitehead ont constaté que le pH augmentait par addition de sulfate. Il semble donc que les variations de la valeur du pH par addition de sels neutres à des solutions de sulfate d'alumine ne soient pas influencées par les modifications de structure du composé, celles-ci restant toujours très faibles.

Comparaison entre l'action des sels sur les solutions de sulfate d'alumine et d'alun de chrome;

Les sels neutres agissent très différemment sur les solutions de sulfate d'alumine et d'alun de chrome. Dans le premier cas, en effet, il n'y a pas formation de complexes non-chargés quelles que soient la

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DIVISION OF THE PHYSICAL SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

REPORT OF THE
COMMISSIONERS OF THE
UNIVERSITY OF CHICAGO
FOR THE YEAR 1900

CHICAGO, ILL., 1901
PUBLISHED BY THE UNIVERSITY OF CHICAGO
PRESS

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DIVISION OF THE PHYSICAL SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
REPORT OF THE
COMMISSIONERS OF THE
UNIVERSITY OF CHICAGO
FOR THE YEAR 1900

CHICAGO, ILL., 1901
PUBLISHED BY THE UNIVERSITY OF CHICAGO
PRESS

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DIVISION OF THE PHYSICAL SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
REPORT OF THE
COMMISSIONERS OF THE
UNIVERSITY OF CHICAGO
FOR THE YEAR 1900

basicité et la concentration en sel neutre de la solution. De plus, alors que la plupart des solutions d'alun de chrome étudiées contiennent des ions complexes cathodiques, dans les solutions de sulfate d'alumine, il ne s'en forme des quantités appréciables que pour des concentrations relativement élevées en sel neutre.

Si les modifications de structure par addition de sels neutres ne semblent pas avoir d'influence sur le pH des solutions de sulfate d'alumine et d'alun de chrome, il n'en est pas de même sur leurs propriétés tannantes.

De nombreux auteurs ont montré que l'addition de chlorure et de sulfate à des solutions chromiques entraînait une diminution de la quantité d'oxyde de chrome absorbé par la peau. On peut signaler en particulier les travaux de Thomas et Foster (40) Gustavsen (41) (42) (43), Wilson et Gallun (44), Theis (45), Theis et Meerbott (46).

Diverses explications ont été proposées. Mac Laughlin et Adams (47) ont prétendu que: "la diminution de fixation de chrome en présence de sulfate neutre ne résulte pas de modifications hypothétiques de la structure chimique, ni des très légers changements observés dans la valeur de l'indice de floculation des solutions. Le collagène fixe moins de chrome parce qu'il fixe moins d'acide, et fixant moins d'acide, il y a moins de chrome porté à basicité 66,6, basicité pour laquelle le chrome devient insoluble et se dépose sur les fibres en donnant du cuir". Nous aurons l'occasion de revenir sur cette théorie du tannage qui est très critiquable, mais, dès maintenant, d'après les résultats que nous avons obtenus, nous pouvons affirmer que les modifications des complexes chromiques par addition de sulfate ne sont pas "hypothétiques". Il nous semble même très logique d'admettre que c'est à elles que doit être attribuée la diminution de fixation de chrome.

En effet, nous avons constaté que l'addition de sel neutre détermine une augmentation de la proportion de chrome non-cathodique et de l'acidité o/o des acidocomplexes cathodiques. Nous avons vu qu'il en était de même par chauffage d'une solution d'alun de chrome; or l'expérience prouve que si l'on tanne avec une solution verte, il y a fixation par la peau d'une quantité d'oxyde de chrome plus faible que si l'on travaille avec une solution violette de même concentration. Enfin, nous verrons plus loin que l'addition de sels organiques à une liqueur de tannage entraîne des modifications des complexes chromiques analogues à celles que nous avons constatées par addition de sels neutres, ce qui se traduit, en fait, par une fixation moindre d'oxyde de chrome par le collagène. Nous avons donc là trois cas ou

l'augmentation de la proportion de chrome non-cathodique et de l'acidité o/o des complexes cathodiques d'une solution chromique, s'accompagne d'une diminution de la quantité de chrome fixé par la peau. Nous avons le droit de penser qu'entre ces deux phénomènes il y a relation de cause à effet.

D'ailleurs, l'hypothèse de Mac Laughlin et Adams ne saurait expliquer la différence constatée entre les solutions violettes et vertes. En effet, celles-ci sont partiellement hydrolysées et contiennent une certaine proportion d'acide libre; il semblerait donc que, dans ces solutions, la formation du sel à basicité 66°6 Schorlemmer soit favorisée; il devrait en résulter une plus grande adsorption de chrome par le collagène.

Dans le cas du tannage à l'alun, l'addition de sel neutre à la solution tannante provoque une augmentation du taux d'alumine fixée par la peau (34) (48). Le phénomène est donc l'inverse de celui que l'on observe pour le tannage au chrome. Nous pouvons en donner l'explication suivante: dans la pratique, étant donné les concentrations utilisées en sel neutre, la formation de complexes n'intervient pas; l'augmentation du taux d'alumine fixée doit être due simplement à l'élévation du pH causée par l'addition des sulfates neutres. Thomas et Kelly (49) ont, en effet, démontré que la peau absorbe d'autant plus d'alumine que la solution tannante est moins acide. Dans le cas de l'addition de chlorure, il y a renforcement de l'action "picklage" c'est-à-dire de l'action de déshydratation osmotique, conformément au théorème de l'équilibre de membrane de Donnan.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
JANUARY 1950

TO THE HONORABLE CHAIRMAN OF THE BOARD OF TRUSTEES
OF THE UNIVERSITY OF CHICAGO
FROM THE DEPARTMENT OF CHEMISTRY
SUBJECT: REPORT ON THE PROGRESS OF RESEARCH
DURING THE YEAR 1949

The Department of Chemistry has been fortunate in having a very successful year. The research program has been carried out in a most efficient manner, and the results have been of the highest quality. The following is a summary of the work done during the year 1949.

The first part of the report deals with the work of the various research groups. The first group, headed by Professor [Name], has been working on the synthesis of new organic compounds. They have succeeded in synthesizing a number of new compounds, and their work has been of great value to the Department.

The second group, headed by Professor [Name], has been working on the study of the properties of various organic compounds. They have succeeded in determining the properties of a number of new compounds, and their work has been of great value to the Department.

The third group, headed by Professor [Name], has been working on the study of the properties of various inorganic compounds. They have succeeded in determining the properties of a number of new compounds, and their work has been of great value to the Department.

The fourth group, headed by Professor [Name], has been working on the study of the properties of various physical compounds. They have succeeded in determining the properties of a number of new compounds, and their work has been of great value to the Department.

The fifth group, headed by Professor [Name], has been working on the study of the properties of various chemical compounds. They have succeeded in determining the properties of a number of new compounds, and their work has been of great value to the Department.

The sixth group, headed by Professor [Name], has been working on the study of the properties of various biological compounds. They have succeeded in determining the properties of a number of new compounds, and their work has been of great value to the Department.

The seventh group, headed by Professor [Name], has been working on the study of the properties of various geological compounds. They have succeeded in determining the properties of a number of new compounds, and their work has been of great value to the Department.

The eighth group, headed by Professor [Name], has been working on the study of the properties of various astronomical compounds. They have succeeded in determining the properties of a number of new compounds, and their work has been of great value to the Department.

The ninth group, headed by Professor [Name], has been working on the study of the properties of various meteorological compounds. They have succeeded in determining the properties of a number of new compounds, and their work has been of great value to the Department.

The tenth group, headed by Professor [Name], has been working on the study of the properties of various oceanographic compounds. They have succeeded in determining the properties of a number of new compounds, and their work has been of great value to the Department.

CHAPITRE V

INFLUENCE DE L'ADDITION DES SELS ORGANIQUES

I - ACTION DU FORMIATE -

Aussi bien pour le sulfate d'alumine que pour l'alun de chrome, nous avons étudié l'influence de l'addition d'ions HCOO^- à trois séries de solutions :

Série 1: solutions préparées à froid (solutions violettes dans le cas de l'alun de chrome) et de basicité 0° Schor.

Série 2: solutions portées une demi-heure à l'ébullition (solutions chromiques vertes) et de basicité 0° Schor.

Série 3: solutions bouillies comme dans la série 2 mais portées à basicité 33° Schor. par addition de la quantité nécessaire de carbonate de soude.

Dans tous les essais, la concentration en Al_2O_3 ou Cr_2O_3 est la même, à savoir M/25 par litre. Chaque série est constituée par des essais dont les concentrations respectives en formiate, par litre, sont:

0, M/50, M/25, 2M/25, 3M/25, 6M/25

Dans chaque série nous avons donc six essais: un essai témoin sans formiate, et cinq essais dans lesquels le rapport :

$$\frac{\text{concentration en formiate}}{\text{concentration en } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ ou } \text{Cr}_2\text{O}_3}$$

est respectivement de:

$1/2, 1, 2, 3, 6$

A - Solutions d'alun de chrome:

Série 1: solutions violettes à basicité zéro

Nous avons laissé vieillir trois semaines les essais de cette série avant de les faire passer sur les résines. La composition des solutions et les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 20:

今日下午二時在學校開會

討論關於學生會之組織問題

決定先成立籌備委員會

並推選委員若干人

下午四時在學校開會

討論關於學生會之組織問題

決定先成立籌備委員會

並推選委員若干人

下午四時在學校開會

討論關於學生會之組織問題

決定先成立籌備委員會

並推選委員若干人

下午四時在學校開會

討論關於學生會之組織問題

TABLEAU 20

Solutions violettes d'alun de chrome à basicité zéro

:Essais :	Conc. en :		:o/o Cr :	SO ₄ H ₂ :	HCOOH :	Acide :
:	<u>sel</u> :	pH :	: catho- :	complexe :	complexe :	complexe :
:	Conc. en :		: dique :			total :
:	alun :					
1	-	2,75	98	0,45	-	0,45
2	1/2	2,78	98	0,43	0	0,43
3	1	2,81	97,1	0,44	0,04	0,48
4	2	2,96	96,7	0,40	0,24	0,64
5	3	3,14	94,6	0,39	0,45	0,84
6	6	3,51	94	0,06	0,79	0,85

N. B. - Les quantités d'acide complexe sont exprimées en milliéquivalents et correspondent à une prise d'essai de 10 cc; il en est de même dans tous les tableaux suivants :

Ces résultats montrent que dans le cas des solutions violettes à basicité zéro :

a) l'influence des ions formiques ne se fait sentir que pour des concentrations en formiate telles que le rapport

$$\frac{\text{concentration en formiate}}{\text{concentration en alun}}$$

soit supérieur à 1.

b) aux concentrations moyennes en formiate (essais 3, 4 et 5) il y a pénétration de groupements formiatos dans le complexe sans qu'il y ait élimination sensible de groupements sulfatos: la pénétration se fait aux dépens des molécules d'eau primitivement coordonnées. Aux fortes concentrations en formiate, au contraire, les groupements sulfatos sont à peu près complètement éliminés et il y a formation d'un formiato complexe cathodique d'acidité voisine de 33 c'est à dire contenant un groupement formiato masqué pour un atome le chrome.

c) la proportion de chrome non - cathodique augmente légèrement avec la concentration en formiate mais reste faible.

Série 2 : Solutions vertes à basicité zéro

Le tableau 21 indique la composition des essais de cette série et les résultats obtenus par passage sur les résines après un vieillissement de trois semaines.

TABLEAU 21

Solutions vertes d'alun de chrome à basicité zéro

Essais	Conc. en sel	pH	o/o Cr : catho- dique	SO_4H_2 : complexe	HCOOH : complexe	Acide : total complexe
7	-	1,85	95,9	1,65	-	1,65
8	1/2	2,0	95,9	1,60	0,03	1,63
9	1	2,22	96,2	1,45	0,15	1,60
10	2	2,78	96,7	1,28	0,17	1,45
11	3	3,17	97,1	1,18	0,29	1,47
12	6	3,78	97,5	1,05	0,58	1,63

The first part of the report deals with the general situation of the country. It is a very interesting and informative study of the country's development. The author has done a great deal of research and has put together a very complete picture of the country's progress. The report is well written and easy to read. It is a very valuable document for anyone interested in the country's development.

The second part of the report deals with the country's economic situation. It is a very detailed study of the country's economy. The author has done a great deal of research and has put together a very complete picture of the country's economic progress. The report is well written and easy to read. It is a very valuable document for anyone interested in the country's economic development.

The third part of the report deals with the country's social situation. It is a very detailed study of the country's social progress. The author has done a great deal of research and has put together a very complete picture of the country's social development. The report is well written and easy to read. It is a very valuable document for anyone interested in the country's social development.

CONCLUSION

The report is a very valuable document for anyone interested in the country's development. It is a very complete and informative study of the country's progress. The author has done a great deal of research and has put together a very complete picture of the country's development. The report is well written and easy to read. It is a very valuable document for anyone interested in the country's development.

Year	1950	1951	1952	1953	1954	1955	1956	1957	1958	1959	1960
Population	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150
GDP	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150
Per Capita Income	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150
Unemployment	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150
Health	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150
Education	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150
Industry	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150
Agriculture	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150
Transportation	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150
Communication	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150
Defense	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150
Foreign Relations	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150
Environment	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150
Science and Technology	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150
Arts and Culture	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150
Religion	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150
Law and Order	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150
International Relations	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150
Summary	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150

Il est intéressant de noter que dans cette série l'addition de formiate provoque un changement de coloration des solutions qui passent progressivement du vert au rouge violacé à mesure que croît la concentration en sel organique.

Les résultats consignés dans le tableau 21 comparés à ceux du tableau 20 montrent que le formiate de soude agit différemment sur les solutions d'alun de chrome à basicité zéro suivant qu'elles ont été bouillies ou non.

En effet :

a) dans le cas des solutions vertes, la proportion de chrome non-cathodique diminue quand la concentration en formiate augmente; nous avons vu que dans le cas des solutions violettes, c'est l'inverse qui se produit.

b) le formiate de soude donne naissance à des formiato-complexes dans les solutions vertes dès que le rapport

$$\frac{\text{concentration en formiate}}{\text{concentration en alun}}$$

atteint $1/2$, tandis que ce rapport doit être égal à 1 dans les solutions violettes pour que le même phénomène se produise. Par contre, pour des concentrations en formiate telles que ce rapport soit égal ou supérieur à 2, la quantité de groupements formiatos qui pénètrent dans le complexe chromique est plus grande dans les solutions violettes que dans les solutions vertes. L'explication de cette différence est que, dans la série verte, la pénétration des groupements formiatos s'effectue aux dépens des groupements sulfatos primitivement présents dans le complexe; dans les solutions violettes, au contraire, il doit y avoir remplacement des groupements aquos par des groupements formiatos.

Dans les deux séries, les groupements sulfatos et formiatos doivent coexister dans l'ion complexe. Pour des concentrations moyennes en formiate, il y a plus de groupements sulfatos coordonnés que de groupements formiatos dans les solutions vertes; dans les solutions violettes, au contraire, ces derniers prédominent. Si nous prenons par exemple

.....

les essais 5 et 11 pour lesquels la concentration en formiate est de 3 molécules pour une molécule d'alun, nous constatons que dans l'essai 5 il y a approximativement 1 groupement sulfato coordonné pour 2,25 groupements formiatos, alors que dans l'essai 11 il y a 2 SO_4 pour 1 HCOO.

Série 3 : Solutions vertes à basicité 33% Schor.

Dans cette série nous avons étudié successivement l'addition :

- a) d'acide formique
- b) d'un mélange acide formique + formiate
- c) de formiate

Nous avons opéré de cette façon pour voir l'influence du pH sur les variations de structure des complexes.

a) Addition d'acide formique.

La composition des essais et les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 22:

TABLEAU 22

Solutions vertes à basicité 33 additionnées d'acide formique.

Essais	Conc. acide Com. alun	pH	o/o Cr cathodi- que	SO ₄ H ₂ complexe	HCOOH complexe	Acide total complexe
13	-	2,80	96,7	0,70	-	0,70
14	1/2	2,50	95,8	0,70	0,10	0,80
15	1	2,37	94,8	0,66	0,19	0,85
16	2	2,22	91,7	0,67	0,23	0,90
17	3	2,13	90,8	0,65	0,27	0,92
18	6	1,98	88,6	0,61	0,59	1,20

b) Addition du mélange acide formique + formiate

En ajoutant seulement de l'acide formique aux solutions d'alun de chrome, on abaisse d'une manière très sensible la valeur de leur pH. On peut éviter partiellement cet inconvénient en remplaçant l'acide formique par un mélange acide formique + formiate convenablement choisi. Nous avons constaté que si ce mélange contenait une partie de formiate pour 7 parties d'acide, il avait un pH voisin de 2,75 valeur qui correspond au pH de notre solution d'alun de chrome basifié à 33° Schor. En conséquence, c'est un mélange ainsi constitué que nous avons ajouté à tous les essais de cette série.

Le tableau 23 donne leur composition et les résultats que nous avons obtenus:

TABLEAU 23

Solutions vertes à basicité 33 additionnées d'un mélange
acide formique + formiate

: Essais :	: <u>conc. mélange</u> :	: pH :	: n/c Cr :	: SC_4H_2 :	: $HCOOH$:	: Acide :
:	: conc. alun :	:	: cathodi-:	: complexe:	: complexe:	: total :
:	:	:	: que :	:	:	: complexe:
: 19 :	: - :	: 2,75 :	: 95,8 :	: 0,75 :	: - :	: 0,75 :
: 20 :	: 1/2 :	: 2,75 :	: 91,6 :	: 0,60 :	: 0,20 :	: 0,80 :
: 21 :	: 1 :	: 2,68 :	: 89,6 :	: 0,54 :	: 0,31 :	: 0,85 :
: 22 :	: 2 :	: 2,62 :	: 87,5 :	: 0,50 :	: 0,40 :	: 0,90 :
: 23 :	: 3 :	: 2,59 :	: 86,2 :	: 0,45 :	: 0,50 :	: 0,95 :
: 24 :	: 6 :	: 2,56 :	: 85,0 :	: 0,30 :	: 0,72 :	: 1,02 :

c) Addition de formiate

Les résultats obtenus et la composition des essais de cette série sont consignés dans le tableau 24.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO LIBRARY

1911

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	1328	1329	1330	1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350	1351	1352	1353	1354	1355	1356	1357	1358	1359	1360	1361	1362	1363	1364	1365	1366	1367	1368	1369	1370	1371	1372	1373	1374	1375	1376	1377	1378	1379	1380	1381	1382	1383	1384	1385	1386	1387	1388	1389	1390	1391	1392	1393	1394	1395	1396	1397	1398	1399	1400	1401	1402	1403	1404	1405	1406	1407	1408	1409	1410	1411	1412	1413	1414	1415	1416	1417	1418	1419	1420	1421	1422	1423	1424	1425	1426	1427	1428	1429	1430	1431	1432	1433	1434	1435	1436	1437	1438	1439	1440	1441	1442	1443	1444	1445	1446	1447	1448	1449	1450	1451	1452	1453	1454	1455	1456	1457	1458	1459	1460	1461	1462	1463	1464	1465	1466	1467	1468	1469	1470	1471	1472	1473	1474	1475	1476	1477	1478	1479	1480
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

TABLEAU 24

Solutions vertes à basicité 33 additionnées de formiate.

: Essais :	Conc. formiate: Conc. alun	pH	: o/o Cr : cathodi- que	SO ₄ H ₂ complexe	: HCOOH : complexe	Acide total complexe
25	-	2,70	95,8	0,75	-	0,75
26	1/2	2,99	91,3	0,73	0,02	0,75
27	1	3,25	91,1	0,66	0,09	0,75
28	2	3,58	90,9	0,40	0,25	0,65
29	3	3,80	90,9	0,30	0,30	0,60
30	6	4,20	89,6	0,21	0,49	0,70

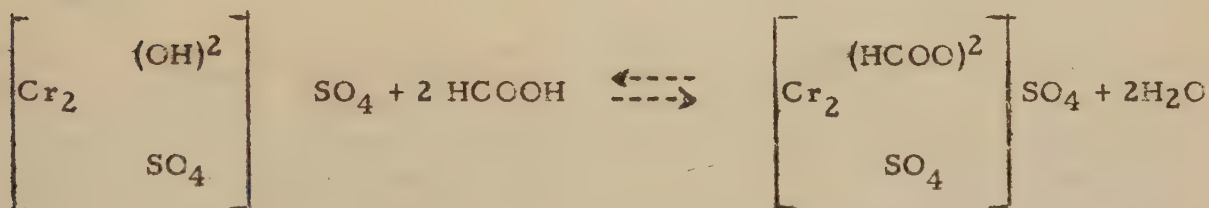
Si nous considérons les résultats indiqués dans les tableaux 22, 23 et 24, nous constatons que :

1) par addition d'ions formiques à des solutions vertes d'alun de chrome à basicité 33, la proportion de chrome cathodique diminue quand la concentration en ions formiques augmente. Nous avons constaté le phénomène inverse avec les solutions vertes à basicité zéro.

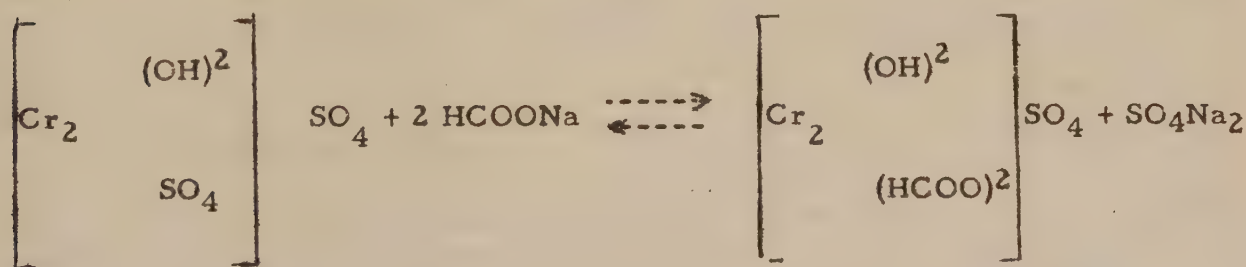
2) la quantité de groupements sulfates complexes diminue dans les trois cas étudiés quand la concentration en ions formiques augmente; mais alors que cette diminution est très faible si l'on ajoute de l'acide formique, elle est beaucoup plus importante si l'on ajoute un mélange d'acide formique et de formiate et surtout dans le cas de l'addition de formiate seul.

3) La quantité de groupements formiatos qui pénètrent dans l'ion complexe augmente avec la concentration des solutions en ions formiques. Mais il est vraisemblable que cette pénétration ne se fait pas de la même façon dans les trois cas étudiés. Nous venons de signaler que, par addition d'acide formique, la diminution des groupements sulfatos complexes est très faible : la quantité de groupements formiatos qui entrent dans le complexe est beaucoup plus grande que la quantité de groupements sulfatos qui en sont chassés. Il est donc logique d'admettre que la pénétration se fait aux dépens des groupements hydroxos primitivement coordonnés, ces derniers étant déplacés par action des ions H^+ apportés par l'acide formique.

La réaction peut être schématisée par l'équation suivante :



Dans le cas de l'addition de formiate, au contraire, la quantité totale d'acide complexe reste constante ou diminue, ce qui laisse supposer que les groupements formiatos remplacent les groupements sulfatos en donnant naissance à des formiatohydroxo-complexes conformément à une réaction du type :



Enfin, dans le cas de l'addition du mélange acide formique + formiate, les groupements formiatos pénètrent dans le complexe en déplaçant en même temps des groupements sulfatos et des groupements hydroxos, les proportions respectives de ceux-ci et de ceux-là étant

fonction de la concentration de la solution en mélange acide formique + formiate. Les résultats obtenus indiquent que le rapport :

$$\frac{\text{groupements SO}_4 \text{ déplacés}}{\text{groupements OH déplacés}}$$

est égal à 1 dans le cas de l'essai 21 et à 3/4 pour l'essai 23.

Essais de tannage. -

Nous avons voulu nous rendre compte si la formation d'ions complexes observée dans les solutions d'alun de chrome quand on leur ajoute des ions formiques avait une influence quelconque sur leur pouvoir tannant.

Nous n'avons effectué ces essais de tannage qu'avec les solutions des séries 19 - 24 (alun de chrome à basicité 33 + acide formique + formiate) et 25 - 30 (alun de chrome + formiate). Nous avons négligé la série 13 - 18 (alun de chrome à basicité 33 + acide formique) pour laquelle on atteint des valeurs de pH si faibles que, pour éviter un trop fort gonflement de la peau, nous aurions dû ajouter aux solutions tannantes un sel neutre susceptible de modifier la structure des complexes.

Solutions tannantes

Nous avons utilisé les solutions qui nous ont servi pour le passage sur les résines et dont nous avons donné plus haut la composition.

Conduite du tannage

Nous avons opéré de façon identique pour tous les essais. Comme matière première, nous avons pris des copeaux de peau dont l'emploi est plus commode que celui de la poudre de peau. Ces copeaux sont fabriqués à partir de peaux de vachettes " en tripe " déchaulées, amenées à pH 4,7 par foulonnage dans une solution tampon, puis séchées sur cadres et découpées. On désigne, en tannerie, sous le nom de "peau en tripe" une peau ayant subi toute une série de transformations dont le but est de la préparer au tannage; une "peau en tripe" est une peau prête à être tannée.

Chaque essai portait sur 5 grammes de copeaux secs correspondant approximativement à 8,75 grammes de peau en tripe. Ces copeaux étaient préalablement mis à gonfler une nuit dans 40 cc d'eau distillée.

Le tannage était effectué avec 100 cc de solution: chaque bain contenait donc 0,608 grammes de Cr_2O_3 , ce qui correspondait à peu près à 6,95 grammes d'oxyde de chrome pour 100 grammes de peau en tripe.

La durée du tannage était de 24 heures: une journée à l'agitateur et une nuit au repos. Après tannage, les copeaux étaient essorés, rincés une demi-heure à l'agitateur avec 50 cc d'eau distillée, essorés de nouveau et séchés à l'air. Le but du rinçage était d'éliminer le plus complètement possible les substances non fixées par la peau.

Contrôle du tannage.

Le cuir n'étant pas un composé bien défini, le chimiste doit, pour porter un jugement sur la valeur d'un tannage, avoir recours à plusieurs déterminations qui lui donnent chacune une idée sur une des multiples qualités auxquelles doit répondre un cuir digne de ce nom.

Sur les copeaux tannés, le contrôle du tannage était effectué par les déterminations suivantes :

1 - Détermination de l'indice de gonflement:

Il est intéressant de connaître le degré de déshydratation d'une peau sortant d'un bain de tannage car on a ainsi un moyen de chiffrer la capacité de cette peau à sécher avec "l'apparence cuir". En effet, les fibres non déshydratées restent molles et flasques, elles ne sont pas individualisées et, au cours de la dessiccation, elles se collent les unes aux autres pour donner un parchemin transparent.

On ne peut pas mesurer directement le degré de déshydratation mais on mesure le gonflement qui lui est inversement proportionnel. Cette détermination est délicate du fait de la présence d'une certaine quantité d'eau retenue par capillarité dans les espaces interfibrillaires. Pour éviter de graves erreurs, il faut éliminer cette eau avant toute mesure. On y arrive en essorant la peau dans des conditions constantes. Meunier, Chambard et Jamet (50) ont proposé de pratiquer cet essorage par centrifugation.

The first of these is the fact that the
 government has been unable to secure
 the necessary funds to carry out its
 policy of non-interference.

The second is the fact that the
 government has been unable to secure
 the necessary funds to carry out its
 policy of non-interference.

The third is the fact that the
 government has been unable to secure
 the necessary funds to carry out its
 policy of non-interference.

THE GOVERNMENT'S POLICY OF NON-INTERFERENCE

The government's policy of non-interference
 has been a failure from the beginning.
 It has been unable to secure the necessary
 funds to carry out its policy.

The government's policy of non-interference
 has been a failure from the beginning.

THE GOVERNMENT'S POLICY OF NON-INTERFERENCE

The government's policy of non-interference
 has been a failure from the beginning.
 It has been unable to secure the necessary
 funds to carry out its policy.

The government's policy of non-interference
 has been a failure from the beginning.
 It has been unable to secure the necessary
 funds to carry out its policy.

La peau essorée est pesée rapidement puis séchée à l'absolu et pesée de nouveau. On obtient ainsi la quantité d'eau de gonflement que l'on ramène à 100 grammes de peau sèche pour avoir l'indice de gonflement.

Pratiquement, nous avons opéré de la façon suivante: au sortir du bain de rinçage, on plaçait environ 1 gramme de copeaux de chaque essai sur une toile métallique maintenue à mi-hauteur d'un tube de centrifugeuse; on centrifugeait pendant 20 minutes à 3800 tours/minute. Les copeaux essorés étaient rapidement retirés des tubes et pesés dans un pèse-filtre taré; on obtenait ainsi un poids P; puis les copeaux étaient séchés à l'air libre et à l'étuve à 105°C et pesés; on obtenait un nouveau poids p. On désignait sous le nom d'indice de gonflement G, le rapport :

$$\frac{(P-p) \times 100}{p}$$

Cette mesure n'est pas absolue, la différence entre eau de capillarité et eau de gonflement n'étant pas rigoureuse. Elle ne donne des résultats concordants qu'à la condition d'observer très exactement les mêmes conditions pour la centrifugation de tous les essais.

2 - Détermination du taux d'oxyde de chrome fixé

Nous avons effectué ce dosage suivant la méthode officiellement admise pour l'analyse des cuirs; on réduisait en cendres par incinération au four à moufle une quantité de copeaux tannés et séchés correspondant à peu près à 1 gramme; les cendres étaient porphyrisées avec trois ou quatre grammes d'un mélange à parties égales de magnésie calcinée et de carbonate de soude; on chauffait au rouge faible jusqu'à ce que le mélange soit complètement transformé en chromate que l'on dosait ensuite iodométriquement.

3 - Détermination de la résistance à l'hydrolyse

La mesure de la résistance à l'hydrolyse se fait habituellement par la détermination de la température de rétraction c'est-à-dire du degré auquel la peau ou le cuir, placé dans l'eau dont on élève progressivement la température, manifeste un début d'altération marqué par un rétrécissement. Cette méthode est inapplicable dans le cas de copeaux

1. The first part of the report deals with the general situation of the country and the progress of the work during the year. It is divided into two main sections: the first section deals with the general situation of the country and the progress of the work during the year, and the second section deals with the specific results of the work.

The second part of the report deals with the specific results of the work. It is divided into three main sections: the first section deals with the results of the work in the field of agriculture, the second section deals with the results of the work in the field of industry, and the third section deals with the results of the work in the field of commerce.

2. Results of the work

The first section of the report deals with the results of the work in the field of agriculture. It is divided into two main sections: the first section deals with the results of the work in the field of crop production, and the second section deals with the results of the work in the field of animal husbandry.

3. Results of the work in the field of agriculture

The first section of the report deals with the results of the work in the field of crop production. It is divided into two main sections: the first section deals with the results of the work in the field of grain production, and the second section deals with the results of the work in the field of other crops.

4. Results of the work in the field of industry

The first section of the report deals with the results of the work in the field of industry. It is divided into two main sections: the first section deals with the results of the work in the field of manufacturing, and the second section deals with the results of the work in the field of other industries.

de peau, aussi avons nous repris la méthode de Fahrion(51) que nous avons légèrement modifiée.

Le principe de cette méthode est simple: elle consiste à déterminer la proportion de substance dermique qui passe en solution quand on soumet la peau ou le cuir pendant dix heures à l'action de l'eau bouillante. Nous indiquerons le mode opératoire suivi par Fahrion et les modifications que nous y avons apportées.

Mode opératoire de Fahrion: Dans un ballon jaugé de 100 cc, on met exactement 1 gramme de la substance à essayer préalablement réduite en fines particules et 70 à 80 cc d'eau distillée. On plonge le ballon pendant 10 heures dans un bain-marie d'eau bouillante, en ayant soin d'agiter de temps en temps et de remplacer l'eau qui s'évapore. Au bout de dix heures on laisse refroidir après avoir bien agité; on remplit d'eau distillée jusqu'au trait de jauge et on filtre à travers un linge. On prélève 50 cc que l'on évapore dans une capsule de platine; on fait sécher le résidu à l'étuve et on le pèse: on obtient un poids p_1 .

On calcule le résidu précédent et on pèse; on obtient un poids p_2 . A partir de p_1 et p_2 on calcine la quantité de substance dermique soluble contenue dans 100 grammes de peau ou de cuir; si on représente par P cette quantité on aura:

$$P = (p_1 - p_2) \times 200$$

Sur un autre échantillon on fait le dosage de l'humidité et des cendres: soit P' le poids d'eau et de cendres obtenu pour 100 grammes de peau ou de cuir. Le degré de résistance à l'hydrolyse que Fahrion désigne par les deux lettres W.B. (Wasser beständigkeit) est donné par la formule :

$$W. B. = \frac{P \times 100}{(100 - P')}$$

Méthode modifiée: La méthode de Fahrion pour déterminer la quantité de substance dermique qui passe en solution est inapplicable dans le cas où la matière tannante utilisée contient des composés organiques solubles, en effet, dans ce cas, on aura:

P = substance dermique dissoute + composés organiques solubles, et l'on obtiendra un chiffre de W.B. nettement trop fort.

... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..

$$f(x) = \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x}$$

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

$$f(x) = \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x}$$

... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..

Pour rendre la méthode applicable en présence de substances organiques solubles (à condition que celles-ci ne soient pas azotées), nous l'avons modifiée de la façon suivante : après l'attaque au bain-marie, on laisse refroidir le ballon et on en transvase le contenu dans un tube de centrifugeuse, on centrifuge pendant 20 minutes, on repasse le liquide clair dans le ballon jaugé que l'on complète jusqu'au trait avec de l'eau distillée. Sur 50 cc de la liqueur ainsi obtenue, on effectue un dosage d'azote par la méthode ordinaire de Kjeldahl; à partir de ce chiffre d'azote, on calcule la quantité de substance dermique dissoute: il suffit de la multiplier par le coefficient habituel de 5,62 (ce coefficient résulte du fait que, comme l'ont démontré Schroöder et Paëssler (52), la teneur du collagène en azote est constante et égale à 17,8%).

Sur un autre échantillon, on détermine la substance dermique totale en effectuant un nouveau Kjeldahl.

A partir des résultats obtenus dans ces deux dosages, on calcule le W.B. c'est à dire le pourcentage de substance dermique totale non-soluble :

$$W.B. = \frac{\text{substance dermique totale} - \text{substance dermique dissoute}}{\text{substance dermique totale}} \times 100$$

Notons que Fahrion indiquait par W.B. le pourcentage de substance dermique soluble. Nous préférons notre expression qui donne pour le W.B. des chiffres directement proportionnels à la qualité du cuir.

4°/ DOSAGE DES ACIDES FIXES PAR LA PEAU :

Nous avons opéré suivant la méthode de Riess et Papayannis (53) modifiée par Theis et Meerbott (46).

Le principe du dosage est très simple : on déplace les groupements acides contenus dans le cuir par hydrolyse en milieu ammoniacal et, dans la liqueur obtenue, on dose les anions.

Mode opératoire : 1 gramme de cuir sec est placé dans un récipient contenant 200 cc d'une solution ammoniacale à 2⁰⁰ et muni d'un réfrigérant; on chauffe pendant deux heures dans un bain-marie à 70°C. On filtre,

on lave le cuir avec de l'eau à 70°C et on recueille le filtrat et les eaux de lavage. Dans cette liqueur, on dose les sulfates pondéralement par le chlorure de baryum et les formiates ou oxalates par manganimétrie.

ESSAIS DE TANNAGE DANS LA SERIE 19-24

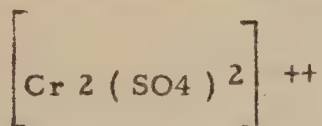
Nous avons vu que cette série est constituée par des essais composés de solutions d'alun de chrome à basicité 33 additionnées d'un mélange d'acide formique et de formiate. Les résultats obtenus par passage sur les résines ont été donnés dans le tableau 23 (page 69)

Les résultats analytiques des cuirs sont consignés dans les tableaux 25 et 26, qui montrent que dans cette série :

1°/ la quantité d'oxyde de chrome fixé par la peau diminue rapidement quand la concentration en ions formiques augmente.

2°/ la quantité d'acide formique fixé par la peau est nulle dans les premiers essais; pour des concentrations en mélange supérieures à 1 HCOOH pour une molécule d'alun, elle croît avec celles-ci mais reste toujours très faible par rapport à la quantité d'acide sulfurique fixé.

3°/ l'acidité totale ⁽⁺⁾ du cuir croît avec la concentration en ions formiques. Les chiffres indiqués dans le tableau 26 nous indiquent que, dans le cas de l'essai 19 (essai ne contenant que de l'alun de chrome), le complexe chromique fixé par la peau correspond approximativement à la formule



tandis qu'avec l'essai 24 qui contient 6HCOOH pour une molécule d'alun il se fixerait un complexe anodique comprenant trois groupements sulfates coordonnés pour un groupement formiate. Il semble d'ailleurs, qu'en fait ce ne soit pas ce complexe qui se combine aux protéines de la peau. En effet, ce composé serait tout à fait différent de celui qui se trouve en solution: celui-ci contiendrait, d'après les résultats trouvés par passage sur les résines (tableau 23 p. 69), cinq groupements formiates pour un groupement sulfato. Nous devons donc admettre que la peau, outre sa combinaison à un complexe chromique, a absorbé une certaine quantité d'acide sulfurique libre.

....

(+) Nous désignons sous le terme "acidité des cuirs" le nombre de milliéquivalents d'acide absorbés par la peau pour 100 milliéquivalents de chrome.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
CHICAGO, ILLINOIS

RECEIVED
JAN 10 1964

TO THE DIRECTOR
OF THE UNIVERSITY OF CHICAGO
FROM THE DEPARTMENT OF CHEMISTRY
CHICAGO, ILLINOIS

RE: [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

ESSAIS	conc. en mélange	pH	Cr2 O3	Milliéquivalents fixés:
	conc. en alun	avant tannage	fixé par 100 grs. de cuir sec.	s/100 Grs cuir sec
19	-	2.75	4.77	129
20	1/2	2.75	3.57	102
21	1	2.68	3.16	116
22	2	2.62	2.67	117
23	3	2.59	2.20	113
24	6	2.56	1.87	105

TABLEAU 26

ACIDITE DES CURS La Série 19-24

ESSAIS	SO4 H2	HCOOH	ACIDITE TOTALE
19	68.6	-	68.6
20	72.8	0	72.8
21	92.8	0	92.8
22	111.4	4.8	116.2
23	129.8	9.7	139.5
24	141.8	23.6	165.4

4°/ le gonflement augmente avec la concentration des essais en mélange acide formique + formiate, ce qui est tout à fait normal, étant donné que le pH des essais décroît avec cette même concentration.

ESSAIS DE TANNAGE DANS LA SERIE 25 - 30

Comme nous l'avons déjà vu (page 69) cette série est constituée par des essais où l'on a ajouté des quantités croissantes de formiate de soude à une solution d'alun de chrome à basicité 33.

Les résultats obtenus dans l'analyse des cuirs de cette série sont consignés dans les tableaux 27 et 28 (Cf. page 80).

On constate que :

1°/ la quantité de chrome fixé par la peau diminue légèrement quand la concentration des essais en formiate augmente.

2°/ l'acidité des cuirs en acide formique croît avec la concentration des solutions en formiate, tandis que décroît l'acidité en acide sulfurique; on remarque que l'acidité totale diminue légèrement.

Contrairement à ce que nous avons vu dans la série précédente la peau absorbe de l'acide formique même dans le cas de faibles concentrations en formiate. Le rapport

$$\frac{\text{acidité en H COOH}}{\text{acidité en SO}_4\text{H}_2}$$

d'abord très faible, croît progressivement pour arriver approximativement à 1 quand le rapport

$$\frac{\text{concentration en formiate}}{\text{concentration en alun}}$$

est égal à 6 dans la solution tannante (essai 30).

3°/ le gonflement décroît quand la concentration des solutions en formiate augmente, ce qui est en accord avec l'accroissement du pH.

ESSAIS	Conc. formiate : Conc. alun	pH après tannage	Confloement :	Cr2 O3 fixé par 100 Grs de cuir sec :	Milliéquivalents fixés s/100 Grs cuir sec SC4H2 : HCOOH	W.B.
25	-	3.26	152.8	4.77	129	76.9
26	1/2	3.47	150.4	4.58	112	91.8
27	1	3.60	149.5	4.54	102.8	92.5
28	2	3.83	148.1	4.54	93	93.8
29	3	3.98	144.5	4.52	89.3	94.3
30	6	4.36	141.6	4.32	49.5	100

TABLEAU 28

ACIDITE DES CUIRS DE LA SERIE 25-30

ESSAIS	SO4 H2	HCOOH	ACIDITE TOTALE
25	68.6	4	68.6
26	62.2	5.6	67.8
27	57.4	10.2	67.6
28	51.9	14.1	66.0
29	50.0	15.4	65.4
30	29.4	32.2	61.6

4°/ si l'on considère la résistance à l'hydrolyse des cuirs obtenus, on observe un phénomène intéressant: l'essai 25 qui ne contient pas de formiate donne un cuir dont le W.B. est nettement plus faible que celui des autres essais de la série, bien que ceux-ci aient une teneur moindre en oxyde de chrome fixé. Il semble que cette différence dans la résistance à l'hydrolyse soit due uniquement à la présence de formiate dans le cuir. La comparaison entre les W.B. des cuirs 25 et 26 est, à cet égard, bien caractéristique: tous les deux ont une acidité totale voisine et un taux de chrome absorbé et un gonflement peu différents la seule chose qui les distingue l'un et l'autre est la faible quantité de formiate contenu dans le cuir 26. De plus pour les autres essais, on constate que la valeur du W.B. croît avec la quantité de formiate absorbé; elle atteint le maximum 100 quand la solution tannante contient 6 molécules de formiate pour une molécule d'alun. On en conclut que la présence de groupements formiatos dans le complexe chromique fixé par les protéines de la peau, améliore la résistance du cuir à l'hydrolyse, même dans le cas où ce cuir a une teneur relativement faible en oxyde de chrome. Cette observation nous semble d'un grand intérêt pour l'établissement d'une théorie du tannage minéral; nous aurons l'occasion de revenir plus loin sur ce sujet et d'en discuter plus longuement.

B/ ACTION DU FORMIATE SUR LES SOLUTIONS DE SULFATE D'ALUMINE

Nous avons opéré, dans le cas des solutions de sulfate d'alumine comme dans le cas de l'alun de chrome, c'est à dire que nous avons fait l'étude de solutions :

- 1°/ à basicité zéro
- 2°/ à basicité 33° Sch.

Dans le premier cas, comme pour l'alun de chrome, nous avons ajouté des quantités croissantes de formiate de soude à des solutions froides normales et à des solutions portées à l'ébullition pendant une demi-heure. Nous avons également essayé de faire bouillir les solutions après l'addition de formiate, mais nous avons constaté que ces solutions flocculaient dès que la concentration en formiate atteignait deux molécules pour une molécule de sulfate d'alumine; nous n'avons donc pas pu faire passer ces solutions sur les résines échangeuses.

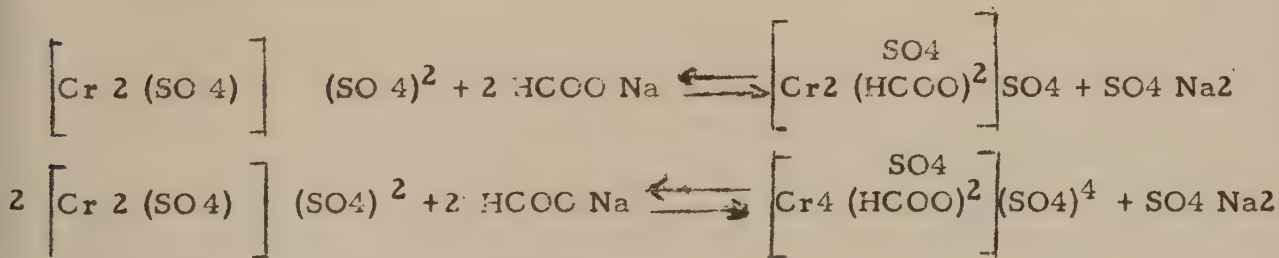
Pour les solutions à basicité 33, nous avons dû ajouter de l'acide formique et non du formiate dont l'addition entraînait la floculation.

Dans les trois séries étudiées, la concentration en sulfate d'alumine de tous les essais était de 1/25 de molécule par litre tandis que la concentration en acide formique ou formiate était de 0 à 6 molécules pour 1 $\text{Al}_2 \text{O}_3$ pour les solutions à basicité zéro et de 0 à 9 molécules pour 1 $\text{Al}_2 \text{O}_3$ dans le cas des solutions à basicité 33.

Dans aucun des essais étudiés, nous n'avons observé de formation de complexes même cathodiques: par passage sur la résine échangeuse de cations, tout l'aluminium était observé et l'on retrouvait dans le filtrat la totalité des anions SO_4 -- et HCOO -

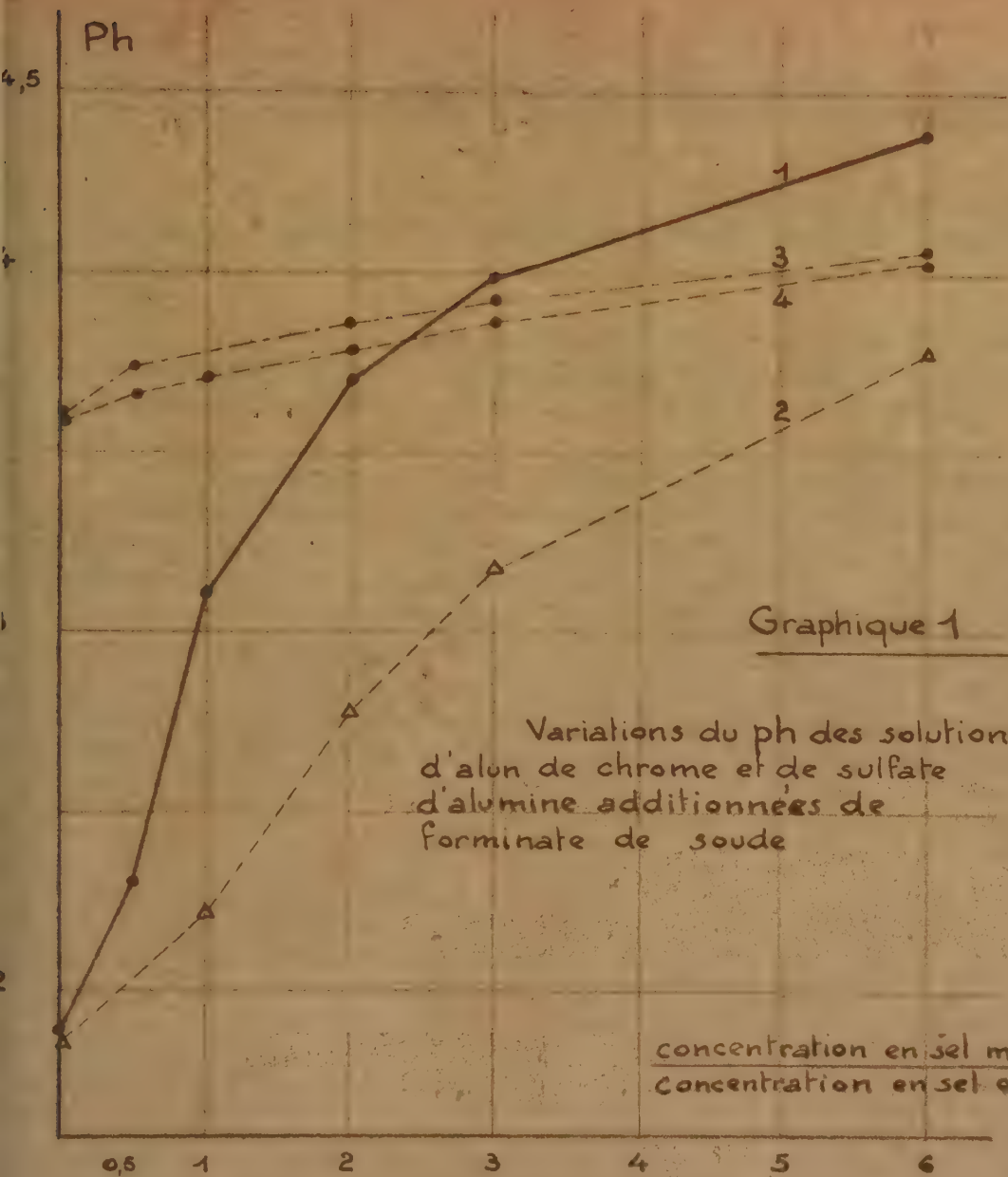
Le graphique I indique le pH des divers essais d'alun de chrome et de sulfate d'alumine de basicité zéro, au moment de leur préparation et un mois après, en fonction de leur concentration en formiate. On constate que, par vieillissement, le pH des solutions d'alun de chrome contenant du formiate est abaissé de façon très sensible, tandis que celui des solutions de sulfate d'alumine ne varie que très peu. Ce fait nous semble en relation avec la différence observée dans la formation de complexes.

En effet, dans les solutions d'alun de chrome, il y a, par vieillissement, formation d'ions complexes suivant des réactions que l'on peut schématiser par les équations suivantes :



Il y a donc, dans ces solutions, formation de sulfate de soude aux dépens du formiate dont la concentration diminue, ce qui amène un abaissement du pH.

Dans le cas du sulfate d'alumine où il n'y a pas de formation de complexes, le pH ne varie que très peu avec le temps.



1 Solutions d'alun de chrome immédiatement
après préparation

2 Solutions d'alun de chrome un mois

3 Solutions de sulfate d'alumine immédiatement
après préparation

4 Solutions de sulfate d'alumine un mois

CONCLUSIONS SUR L'INFLUENCE DE L'ADDITION DE FORMIATE. -

Nous avons constaté que dans le cas des solutions de sulfate d'alumine, l'addition de formiate ne détermine pas de formation de complexes.

Dans le cas des solutions d'alun de chrome, au contraire, les groupements formiates pénètrent dans l'ion complexe aux dépens des groupements sulfates ou hydroxos primitivement coordonnés.

Signalons que Theis et Thorstensen (28) ayant trouvé pour les formiates complexes cathodiques une acidité O/O supérieure à 100, ont supposé qu'il y avait pénétration dans le complexe d'acide formique moléculaire et de groupements formiates. En fait, il semble que les valeurs anormales d'acidité trouvées par ces auteurs soient dues à ce qu'ils utilisaient la méthode "statique" (cf. page 25); dans ces conditions, l'adsorption d'acide formique par la résine n'est plus négligeable et une partie du formiate que Theis et Thorstensen considèrent comme faisant partie des complexes, n'est en réalité que de l'acide adsorbé par la résine.

II - ACTION DE L'OXALATE

=====

Parallèlement aux essais effectués avec addition de formiate nous avons étudié l'action de l'oxalate sur les solutions d'alun de chrome et de sulfate d'alumine. La concentration des essais en Cr_2O_3 ou Al_2O_3 était la même que précédemment, à savoir 1/25 de molécule par litre. Les solutions ont été préparées de façon identique.

A/ SOLUTIONS D'ALUN DE CHROME

I/ Solutions violettes à basicité zéro -

La composition des essais de cette série et les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 29.

TABLEAU 29

Solutions violettes d'alun de chrome à basicité zéro.

ESSAIS	Conc. en sel: Conc. en alun	pH	o/o Cr cathodique	SO_4H_2 complexe	$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ complexe
1	-	2,22	100	0	-
2	1/2	2,25	95	0	0,20
3	1	2,40	90	0	0,30
4	1,5	2,55	80	0	0,55
5	3	2,92	55	0	1,40

Ces solutions ont été passées sur les résines 24 heures après leur préparation, ce qui explique le fait que, dans l'essai I, tout le chrome se trouve à l'état cathodique et qu'il n'y ait pas de sulfato complexes.

On peut déduire de ces résultats que, par addition d'oxalate aux solutions violettes d'alun de chrome à basicité zéro, il se produit:

1°/ une transformation partielle du chrome cathodique en chrome non-cathodique; cette transformation est d'autant plus importante que la concentration des solutions est plus grande.

2°/ une pénétration de groupements oxalatos à l'intérieur des complexes. Cette pénétration se fait aux dépens des groupements aquos ou hydroxos primitivement présents dans le complexe. La quantité de groupements oxalatos se trouvant sous forme complexe, croît avec la concentration des solutions en oxalate.

2/ Solutions vertes à basicité zéro -

La composition des solutions et les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 30.

TABLEAU 30

Solutions vertes d'alun de chrome à basicité zéro

: ESSAIS	: Conc. oxalate Conc. alun	: pH	: o/o Cr cathodique	: SO ₄ H ₂ complexe	: C ₂ O ₄ H ₂ complexe	: Acide Total complexe
6	-	1.85	95.9	1.65	-	1.65
7	1/2	1.88	85.4	1.55	0.10	1.65
8	1	1.97	79.2	1.45	0.20	1.65
9	2	2.31	68.7	1.10	0.55	1.65
10	3	2.71	43.7	0.80	1.0	1.80

Nous constatons que :

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

[illegible]

1°/ la quantité de chrome non-cathodique formé par addition d'oxalate à des solutions vertes d'alun de chrome à basicité zéro est plus grande que celle qui prend naissance dans les solutions violettes de même basicité.

2°/ tant que la concentration des solutions en oxalate ne dépasse pas deux molécules pour une molécule d'alun, la quantité totale d'acide complexe reste constante c'est à dire que, dans ce cas, la pénétration des groupements oxalatos dans le complexe se fait uniquement aux dépens des groupements sulfatos primitivement coordonnés. Jusqu'à cette même concentration, le nombre de groupements sulfatos à l'intérieur du complexe est supérieur à celui des groupements oxalatos; pour les concentrations plus fortes, au contraire, il y a plus de groupements oxalatos coordonnés que de groupements sulfatos.

3/ Solutions vertes à basicité 33

Le tableau 31 indique la composition des essais de cette série et les résultats obtenus :

TABLEAU 31

Solutions vertes d'alun de chrome à basicité 33

: : ESSAIS :	: : Conc. oxalate : : Conc. alun :	: : pH :	: : o/o Cr : : cathodique :	: : SO ₄ H ₂ : : complexe :	: : C ₂ O ₄ H ₂ : : complexe :	: : Acide : : total : : complexe :
: 11 :	: - :	: 2.80 :	: 96.7 :	: 0.75 :	: - :	: 0.75 :
: 12 :	: 1/2 :	: 3.26 :	: 86.3 :	: 0.70 :	: 0.30 :	: 1.0 :
: 13 :	: 1 :	: 3.58 :	: 76.3 :	: 0.60 :	: 0.55 :	: 1.15 :
: 14 :	: 2 :	: 4.10 :	: 60.5 :	: 0.45 :	: 0.95 :	: 1.40 :
: 15 :	: 3 :	: 4.60 :	: 39.6 :	: 0 :	: 1.65 :	: 1.65 :
: 16 :	: 4 :	: 5.30 :	: 18.8 :	: 0 :	: 2.22 :	: 2.22 :
: 17 :	: 6 :	: 6.24 :	: 0 :	: 0 :	: 2.80 :	: 2.80 :

Nous constatons que :

1°/ la quantité de chrome cathodique diminue rapidement quand la concentration en oxalate augmente; quand celle-ci atteint cinq molécules pour une molécule d'alun, il n'y a pratiquement plus de chrome à l'état cathodique.

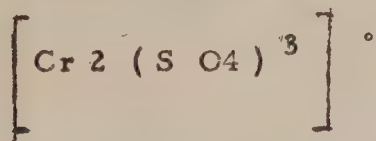
2°/ la quantité de groupements sulfatos coordonnés diminue quand la concentration en oxalate augmente : elle est pratiquement nulle pour une concentration en oxalate supérieure à deux molécules pour une molécule d'alun. Par contre la quantité de groupements oxalatos coordonnés croît régulièrement avec la concentration en solutions en oxalate.

3°/ la quantité d'acide total complexe augmente avec la concentration des solutions en oxalate, ce qui laisse supposer que la pénétration des groupements oxalatos à l'intérieur du complexe se fait aux dépens non seulement des groupes sulfatos primitivement coordonnés, mais encore des groupements hydroxos.

Ce fait démontre que la méthode utilisée par Plant (54) pour l'étude de la formation de complexes organiques dans les solutions basiques de chrome est très critiquable. En effet, cet auteur part du principe que, dans une solution de sulfate de chrome à laquelle on ajoute des quantités croissantes de sel organique, toute augmentation de la quantité de sulfate ionique est due à la pénétration de groupements organiques; en conséquence, il dose par la méthode au chlorhydrate de benzidine (55) le sulfate ionique présent dans la solution et il en déduit la quantité de groupements organiques qui ont pénétré dans le complexe. Comme ces groupements déplacent, outre des groupements sulfatos, des groupements hydroxos, les chiffres obtenus par Plant sont trop faibles et n'ont qu'une valeur toute relative.

4°/ Le tableau 32 indique pour chaque essai de cette série les quantités respectives (en milliéquivalents) de chrome non-cathodique et de groupements oxalatos coordonnés.

Ces chiffres semblent indiquer que dans les essais où la concentration en oxalate ne dépasse pas deux molécules d'alun, le chrome non-cathodique se trouve à l'état d'oxalato-complexes non-chargés du type:



The first part of the paper is devoted to a general discussion of the problem. It is shown that the problem is of great importance and that it has not been completely solved. The author then proceeds to a detailed analysis of the problem.

In the second part of the paper, the author considers the case of a specific problem. It is shown that the problem can be solved by using the method of the first part. The author then discusses the results of the calculations.

The third part of the paper is devoted to a discussion of the results of the calculations. It is shown that the results are in good agreement with the experimental data. The author then discusses the implications of the results.

In the fourth part of the paper, the author considers the case of a specific problem. It is shown that the problem can be solved by using the method of the first part. The author then discusses the results of the calculations.

The fifth part of the paper is devoted to a discussion of the results of the calculations. It is shown that the results are in good agreement with the experimental data. The author then discusses the implications of the results.

In the sixth part of the paper, the author considers the case of a specific problem. It is shown that the problem can be solved by using the method of the first part. The author then discusses the results of the calculations.

The seventh part of the paper is devoted to a discussion of the results of the calculations. It is shown that the results are in good agreement with the experimental data. The author then discusses the implications of the results.

In the eighth part of the paper, the author considers the case of a specific problem. It is shown that the problem can be solved by using the method of the first part. The author then discusses the results of the calculations.

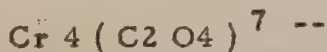
Pour les concentrations supérieures en oxalate, il se forme un complexe anodique dont la concentration dans la solution croît avec la concentration en oxalate.

TABLEAU 32

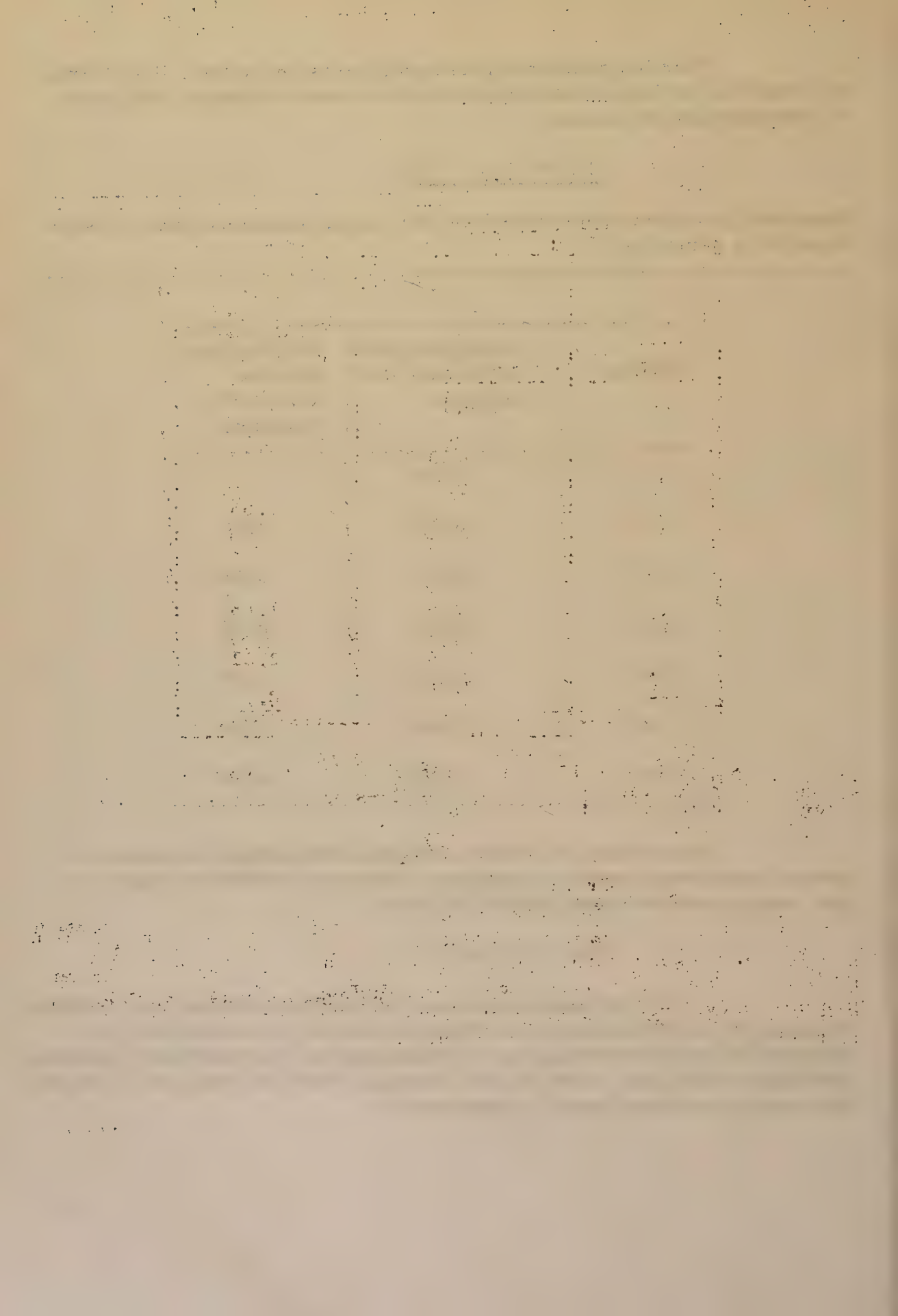
Quantités de chrome non-cathodique et d'oxalate complexe dans les solutions de la série II - I7

ESSAIS	Milliéquivalents de Cr non- cathodique	Milliéquiva- lents de C2 O4 H2 complexe
11	0,15	-
12	0,33	0,30
13	0,57	0,55
14	0,95	0,95
15	1,45	1,65
16	1,95	2,22
17	2,40	2,80

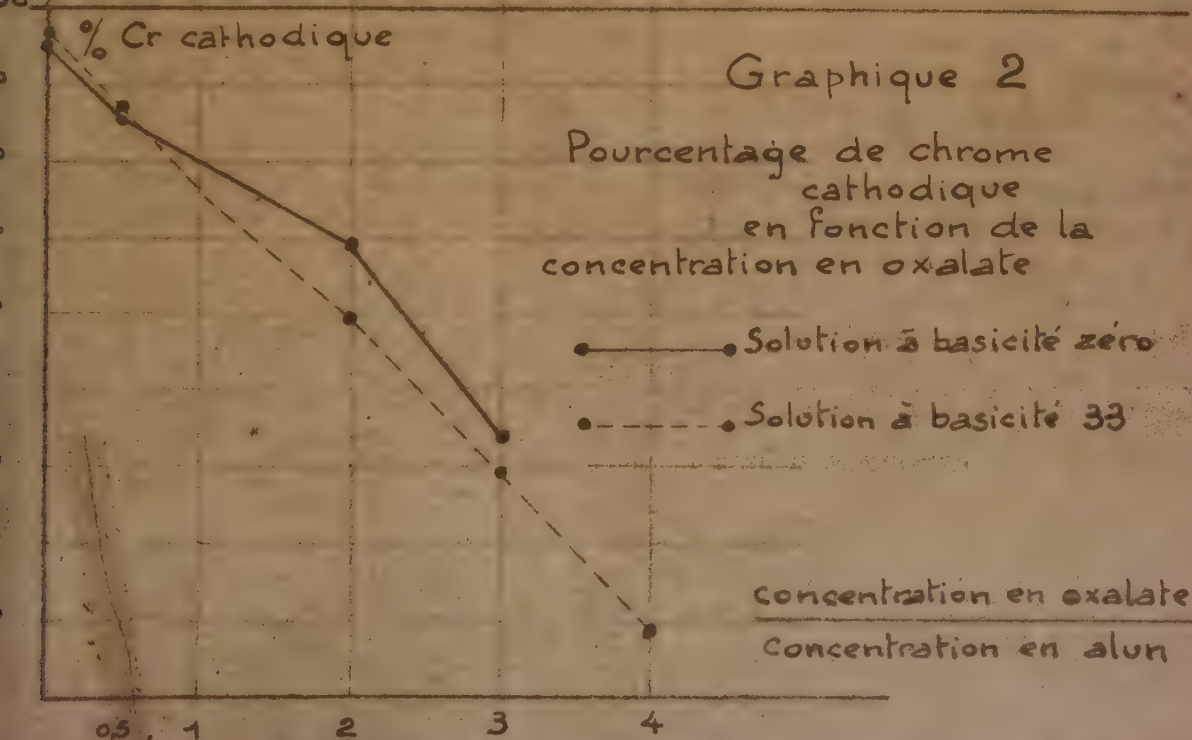
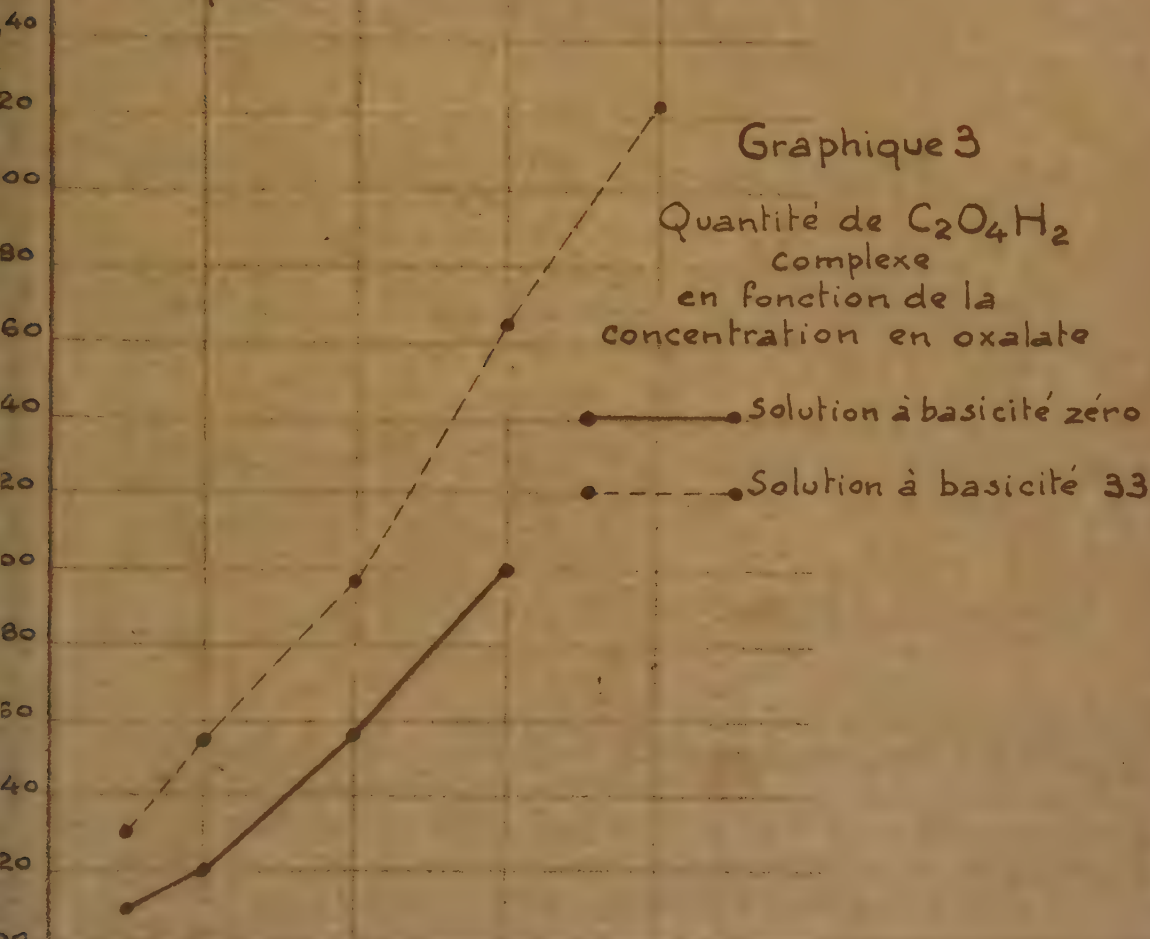
Dans l'essai 17, tout le chrome contenu dans la solution se trouve sous cette forme; le complexe a alors une acidité de 116,6, ce qui correspondrait à une formule du type :



5°/ Si nous comparons les résultats obtenus par addition d'oxalate à des solutions vertes d'alun de chrome à basicité zéro et à basicité 33, nous constatons que la diminution de la proportion de chrome cathodique est à peu de chose près identique dans les deux cas. Ceci est bien mis en évidence dans le graphique 2.



M.e.q de $C_2O_4H_2$
complexe



Par contre, la quantité de groupements oxalatos qui pénètrent dans le complexe est, pour une même concentration des solutions en oxalate, plus grande dans le cas des solutions à basicité 33 que pour les solutions à basicité zéro (cf graphique 3) : la basification des solutions d'alun de chrome favorise la formation d'oxalato complexes.

ESSAIS DE TANNAGE AVEC LES SOLUTIONS DE LA SERIE II-17

Pour les solutions d'alun de chrome additionnées d'oxalate nous n'avons effectué d'essais de tannage que dans le cas des solutions à basicité 33. Ces essais ont été conduits exactement suivant la méthode que nous avons décrite pour les essais au formiate (pages 72 - 77)

Outre les essais sur les copeaux de peau, nous avons tanné avec les mêmes solutions et dans les mêmes conditions, des morceaux de peau en tripe, afin de pouvoir mesurer la température de retraction et juger l'aspect des cuirs.

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux 33 et 33 bis et montrent que :

1°/ la quantité de chrome fixé par les protéines de la peau diminue lentement quand la concentration des solutions en oxalate augmente de zéro à deux molécules pour une molécule d'alun. Pour des concentrations supérieures en oxalate, elle décroît rapidement et doit être nulle pour une concentration voisine de cinq molécules d'oxalate pour une molécule d'alun (cf graphique 4). Si nous comparons ces résultats avec ceux que nous avons obtenus par passage des solutions sur les résines (tableau 32 page 82), nous constatons que le taux de chrome fixé diminue lentement quand la proportion de chrome non-chargé augmente et qu'il décroît rapidement quand augmente la proportion de complexes anodiques. Quand tout le chrome se trouve à l'état d'oxalato-complexes anodiques, la solution n'a plus aucun pouvoir tannant (cas de l'essai 17 où la fixation de chrome par la peau est nulle).

2°/ il y a un minimum de gonflement pour l'essai 15, ce minimum ne semble pas en relation directe avec la nature des complexes chromiques présents dans la solution tannante, mais plutôt avec le pH de cette solution. En effet, l'essai 15 est, de tous les essais de la série, celui dont le pH est le plus voisin du pH du point isoélectrique de la peau.

3°/ Dans les quatre premiers essais seulement, le cuir contient du sulfate, il est à noter que seules les solutions correspondantes contenaient des sulfato-complexes. De plus, la quantité de sulfate fixé par les cuirs décroît, par rapport à la concentration en oxalate à peu près dans les mêmes proportions que la quantité de sulfato-complexes présents dans les solutions. Ces observations permettent de supposer que ces sulfato-complexes cathodiques sont absorbés par la peau.

4°/ l'acidité des cuirs, exprimée par rapport à l'acide oxalique absorbé, augmente avec la concentration du bain de tannage en oxalate (cf graphique 4); l'augmentation est surtout sensible quand cette concentration dépasse deux molécules pour une molécule d'alun, c'est à dire quand la peau n'absorbe plus de sulfate. Pour l'essai 16, nous trouvons une acidité nettement supérieure. à 200 ce qui laisse supposer que la peau absorbe de l'oxalate non inclus dans un complexe chromique. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par le cas de l'essai 17 où la peau absorbe une grosse quantité d'oxalate sans qu'il y ait fixation de chrome.

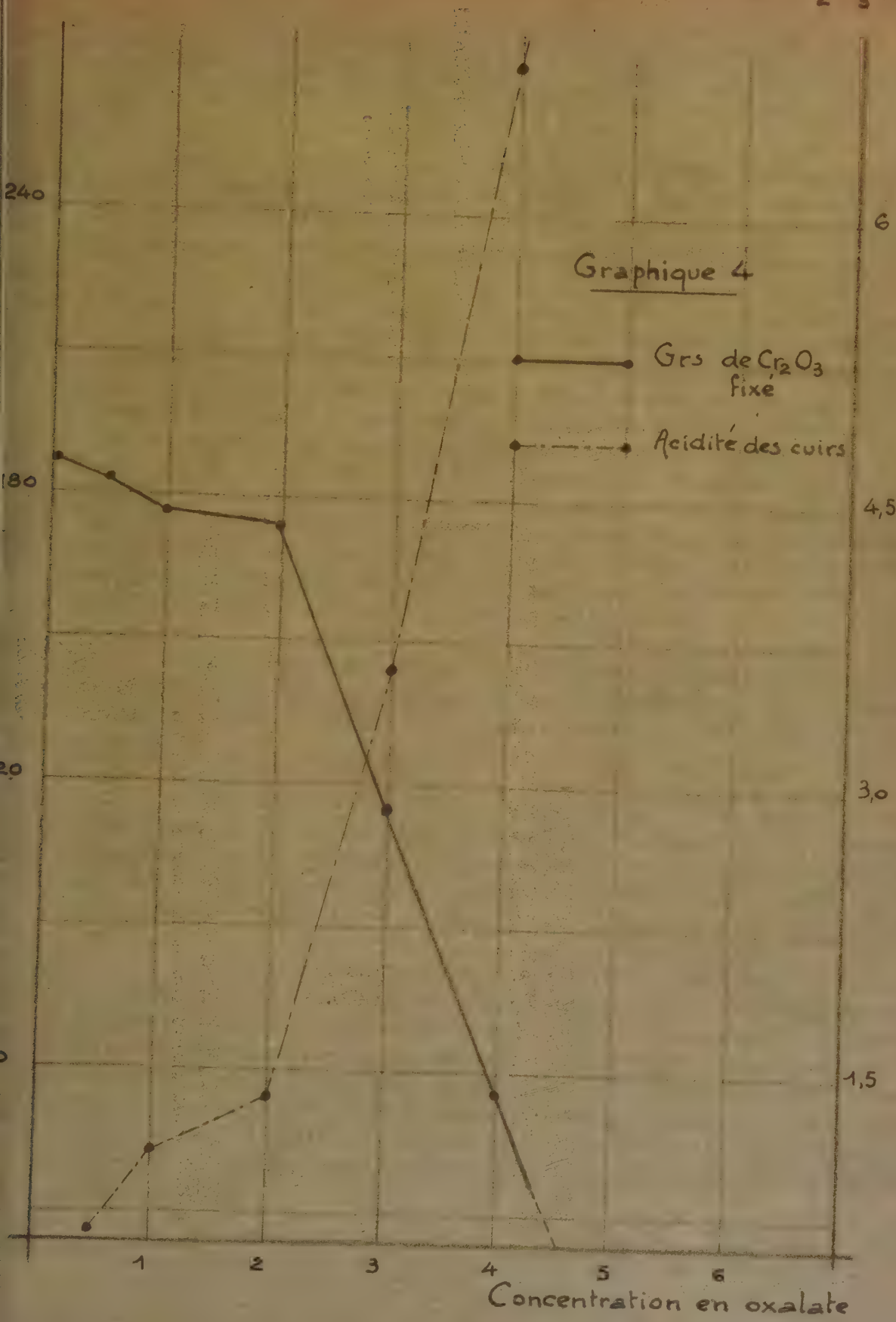
5°/ la résistance des cuirs à l'hydrolyse, mesurée par leur W.B., est accrue par addition d'oxalate au bain de tannage, tant que la concentration en oxalate ne dépasse pas deux molécules pour une molécule d'alun. Pour des concentrations supérieures, elle décroît rapidement quand la concentration en oxalate augmente. Ceci démontre de nouveau que la résistance d'un cuir à l'hydrolyse ne dépend pas uniquement de sa teneur en chrome fixé: nous avons vu, en effet, que dans cette série, celle-ci décroît quand la concentration en oxalate augmente.

: Conc. oxalate : pH après : Confluent Cr2 O3 fixé :		: par 100 Grs :		: W.B. :		: Milliéquivalents fixés sur :	
: ESSAIS :	: Conc. alun :	: tannage :	: de cuir sec :			: 100 grs cuir sec :	
						S O ₄ H ₂	C2 O ₄ H ₂
11	-	3.50	155	4.77	73	129	-
12	1/2	3.55	146.3	4.65	83.9	116.5	48.3
13	1	3.70	136.5	4.52	95	98.5	77.3
14	2	4.14	131.2	4.41	94	76.6	94.8
15	3	4.82	125.9	2.94	82.6	0	165.7
16	4	5.57	155.1	1.40	53.3	0	150.5
17	6	6.38	167.3	0	44.2	0	103.7

TABLEAU 33 bis

: ESSAIS :	: Acidité des cuirs :		: Tempé- :		: ASPECT :
	: S O ₄ H ₂ :	: C2 O ₄ H ₂ :	: acidité :	: rétrac- :	
			: totale :	: tion :	
11	68.6	-	68.6	>100	bon
12	63.2	26.3	89.5	>100	bon
13	55.4	43.3	98.5	>100	bon
14	44	54.5	98.5	>100	bon
15	0	143	143.	96	cassant
16	0	271.6	271.6	72.5	corné
17	-	-	-	65	corné

Graphique 4



INFLUENCE COMPAREE DE L'ADDITION DE
FORMIATE ET D'OXALATE SUR LA FORMATION DE COMPLEXES
DANS LES SOLUTIONS D'ALUN DE CHROME.

Si l'on compare entre eux les résultats que nous avons obtenus avec les solutions additionnées de formiate et d'oxalate, on voit immédiatement que l'oxalate modifie beaucoup plus la structure des complexes chromiques que le formiate. Cette différence est très nette. En effet :

1°/ la diminution de la proportion de chrome cathodique est beaucoup plus sensible dans le cas des solutions contenant de l'oxalate que dans les solutions contenant du formiate, quels que soient la basicité et le mode de préparation des liqueurs. C'est ainsi que dans une solution verte de basicité zéro contenant trois molécules de formiate pour une molécule d'alun, 97,1% du chrome se trouvent à l'état cathodique alors que dans la solution correspondante avec l'oxalate il n'y en a que 43,7 %. De même à basicité 33, dans une solution contenant six molécules de formiate pour une molécule d'alun de chrome, il y a 89,6% du chrome à l'état cathodique alors que dans la solution correspondante avec l'oxalate, tout le chrome est masqué.

2°/ parallèlement à une diminution moindre de la proportion de chrome cathodique, on constate une pénétration moindre des groupements formiatos que des groupements oxalatos dans les complexes chromiques.

3°/ si nous considérons les solutions à basicité 33, nous constatons que, dans les solutions contenant de l'oxalate, il y a déplacement simultané des groupements sulfatos et hydroxos primitivement coordonnés alors que, dans les solutions contenant du formiate, la pénétration des groupements formiatos ne se fait qu'aux dépens des groupements sulfatos.

Nous avons vu que dans les solutions additionnées d'acide formique ou du mélange acide formique et formiate, il y avait également déplacement des groupements sulfatos et hydroxos; dans ce cas, les groupements hydroxos, ne sont pas chassés directement par les groupements formiatos, mais par les ions H^+ apportés à la solution du fait de l'addition de l'acide formique ou du mélange. On peut donc dire que le pouvoir complexant de l'oxalate est assez fort pour déplacer les groupements hydroxos alors que celui du formiate est trop faible pour réaliser une telle opération.

INFLUENCE COMPAREE DU FORMIATE ET DE L'OXALATE
SUR LE POUVOIR TANNANT DES SOLUTIONS D'ALUN DE CHROME A
BASICITE 33

1°/ Dans tous les cas étudiés, nous avons observé que le taux de chrome fixé par la peau diminuait quand on ajoutait des quantités croissantes de formiate ou d'oxalate alcalin à une solution d'alun de chrome.

Avec le formiate, cette diminution était faible, même pour des concentrations relativement élevées. Avec l'oxalate, au contraire, elle était beaucoup plus importante, surtout quand la concentration dépassait deux molécules d'oxalate pour une molécule d'alun de chrome; quand elle atteignait six molécules pour une d'alun, tout le chrome se trouvait à l'état anodique et il n'y avait aucune fixation par les protéines de la peau.

Or, nous avons vu que, dans les solutions contenant du formiate le pourcentage de chrome non cathodique est nettement plus faible que dans les solutions contenant de l'oxalate. De plus, dans le cas du formiate, le chrome non-cathodique se trouve surtout à l'état de complexes non-chargés; dans le cas de l'oxalate, on constate que la diminution du taux de chrome fixé par la peau est particulièrement sensible quand le chrome non-cathodique est à l'état de complexes anodiques (essais dont la concentration en oxalate est supérieure à deux molécules pour une molécule d'alun de chrome).

Il semble donc logique d'admettre que le pouvoir tannant des formiato et oxalato complexes non-chargés est inférieur à celui des sulfato, complexes cathodiques et que celui des complexes anodiques est nul (si, du moins, l'on considère la quantité de chrome fixé par la peau comme un critère du pouvoir tannant).

2°/ Dans tous les cas, l'acidité sulfurique des cuirs obtenus diminue quand la concentration en sel organique augmente, tandis que l'acidité organique croît avec cette même concentration.

L'oxalate agit plus fortement dans ce sens que le formiate; c'est ainsi que le rapport :

Nombre de milliéquivalents de $\text{SO}_4 \text{H}_2$ fixés par 100Grs de cuir
Nombre de milliéquivalents d'acide organique fixés par 100 Grs
de cuir

est égal à 1 pour un rapport :

$$\frac{\text{concentration en sel organique}}{\text{concentration en alun de chrome}}$$

égal à 6 dans le cas du formiate et voisin de 1,5 dans le cas de l'oxalate.

De plus, la peau ne fixe plus de sulfate quand la concentration de la solution tannante en oxalate atteint deux molécules pour une molécule d'alun de chrome, alors qu'elle en fixe encore une quantité appréciable pour une concentration trois fois plus grande en formiate.

Par contre l'acidité totale des cuirs diminue légèrement dans le cas des solutions additionnées de formiate, tandis qu'elle augmente rapidement si le tannage est effectué avec des solutions contenant de l'oxalate. Dans le premier cas, il se fixe un complexe cathodique (acidité voisine de 66%) qui contient de moins en moins de groupements sulfates quand la concentration des solutions en formiate augmente. Avec l'oxalate au contraire, le calcul des quantités d'acide oxalique et d'oxyde de chrome fixés indiquerait l'absorption d'un composé non chargé ou anodique, mais nous avons déjà signalé que ceci est vraisemblablement dû à une absorption d'ions oxalates ne faisant pas partie d'un complexe de chrome.

3°/ Si nous considérons la résistance des cuirs à l'hydrolyse mesurée par leur W.B., nous constatons qu'elle augmente progressivement avec la concentration des solutions tannantes en formiate. Dans le cas de l'oxalate, au contraire, elle passe par un maximum avant de décroître rapidement. Nous voyons ainsi apparaître une nouvelle différence dans l'action du formiate et de l'oxalate.

Quelques auteurs ont déjà signalé l'influence importante des anions liés au complexe chromique sur la stabilité du cuir à l'hydrolyse. En 1927, Hudson (56) a constaté que la résistance d'un cuir à l'eau bouillante n'est pas en relation directe avec sa teneur en chrome ou sa basicité, mais dépend de la nature des radicaux acides fixés au complexe chromique. D'après lui, les radicaux organiques ou minéraux monovalents diminuent la stabilité du cuir, par contre, avec les radicaux bivalents, celle-ci serait renforcée du fait d'une double combinaison entre le complexe chromique et les protéines de la peau: dans l'une le chrome serait directement attaché par valence primaire aux groupements carboxyliques tandis que dans l'autre, le chrome serait indirectement lié aux groupements aminés par le radical acide bivalent.

Gustavson (57) a très justement fait remarquer que la différence d'influence des radicaux acides sur la stabilité des cuirs n'est pas due à la valeur de la valence. Il cite l'exemple typique d'un cuir tanné au sulfate de chrome dont la température de rétraction était inférieure à 100 et qui résistait à l'eau bouillante après traitement par une solution de sulfocyanure ou de formiate.

En 1936, Kuntzel et Riess (58) ont suggéré que l'influence des divers anions sur la stabilité des cuirs dépendait de leur plus ou moins grande capacité à entrer dans la sphère de coordination du complexe chromique; d'après ces auteurs, les anions qui donnent avec le chrome des complexes de stabilité moyenne sont ceux qui confèrent au cuir une meilleure stabilité. Ils en donnent l'explication suivante : dans la solution chromique, ces anions donnent partiellement naissance à des composés anodiques qui se combinent aux groupements basiques des protéines de la peau pour former un sel non-ionisé. Comme, d'autre part, ces solutions contiennent encore des composés chromiques cathodiques qui peuvent réagir avec les groupements carboxyliques, les solutions ont un caractère amphotère comme les protéines du collagène. En définitive, le chrome est doublement fixé: indirectement aux groupements aminés par l'intermédiaire des groupements acides du complexe et directement aux groupements carboxyliques.

Gustavson (57) est arrivé aux mêmes conclusions que Kuntzel et Riess et a également admis la théorie du "rivetage".

Il est à noter qu'aucun des auteurs précédents n'a utilisé dans leurs expériences la mesure du W.B. mais celle de la température et du pourcentage de rétraction. Nous sommes arrivés aux mêmes résultats à savoir que la nature de l'anion lié au complexe chromique a une très grande influence sur la stabilité du cuir à l'hydrolyse; cette influence semble plus grande que celle de la teneur en chrome ou de la basicité du cuir.

Ainsi dans le cas de nos essais de tannage au formiate, nous avons vu que le taux de chrome fixé par le cuir diminuait lentement quand la concentration des solutions en formiate augmentait, tandis que le W.B. augmentait rapidement jusqu'à atteindre 100. Il en est de même dans le cas des essais à l'oxalate : la valeur maximum du W.B. était atteinte pour des cuirs dont la teneur en chrome n'était pas maxima.

La résistance à l'hydrolyse n'est pas non plus directement fonction de la basicité des cuirs: en effet, si, dans le cas des essais au formiate, le *W. B.* croît avec la basicité des cuirs, avec l'oxalate, le maximum est obtenu pour des cuirs dont la basicité est à peu près nulle.

Dans les essais au formiate, toutes les solutions étudiées contiennent des sulfato-complexes et nous en retrouvons dans tous les cuirs; de plus, dans ces solutions, la majeure partie du chrome non-cathodique se trouve sous forme de complexes non chargés et le chrome cathodique à l'état de sulfatocomplexes.

Dans les essais à l'oxalate, les cuirs qui ont une résistance élevée à l'hydrolyse sont ceux qui ont été préparés à partir de solutions contenant à la fois des groupements sulfatos et oxalatos complexes. La valeur du *W. B.* décroît dès que les solutions tannantes ne contiennent plus de sulfato-complexes et que le chrome non-cathodique se trouve à l'état anodique. On constate d'ailleurs qu'à partir de ce moment l'acidité des cuirs devient supérieure à 100.

Rappelons enfin que l'essai 17, qui ne contient que des complexes anodiques de chrome n'a aucun pouvoir tannant.

Il semble donc que la résistance à l'hydrolyse des cuirs au chrome soit augmentée quand ils ont absorbé des complexes cathodiques et non chargés et non pas des complexes anodiques comme le supposaient Küntzel et Riess. Le rôle des complexes non-chargés est bien mis en évidence par la différence de stabilité entre les cuirs tannés avec du chlorure chromique et les cuirs tannés avec du sulfate chromique: ces derniers ont une température de retraction supérieure à 100, alors que les premiers ne résistent pas à l'action de l'eau bouillante. Cette différence s'explique très bien dans notre hypothèse. Gustavson (29) a montré en effet, que les solutions de chlorure chromique de basicité moyenne ne contiennent que du chrome à l'état cathodique tandis que, dans les solutions correspondantes de sulfate, une certaine proportion de chrome se trouve à l'état de complexes non-chargés.

B/ ADDITION D'OXALATE A DES SOLUTIONS DE SULFATE D'ALUMINE

Nous n'avons pas observé de formation d'ions complexes dans les solutions de sulfate d'alumine à basicité zéro additionnées d'oxalate, même dans le cas des solutions bouillies après l'addition du sel organique. La concentration en oxalate des essais étudiés variait de 0 à 6 molécules pour une molécule de sulfate d'alumine.

Dans le cas des essais à basicité 33 Schorlemmer, la composition des solutions et les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 34.

TABLEAU 34

Solutions de sulfate d'alumine à basicité 33 additionnées d'oxalate.

: ESSAIS :	Conc. en oxalate	: o/o Al	: SO ₄ H ₂	: C ₂ O ₄ H ₂	: Acidité
:	Conc. en Al ₂ O ₃	: cathodique	: complexe	: complexe	: cathodique
1	-	100	0	-	-
2	1	floculé	-	-	-
3	2	floculé	-	-	-
4	4	100	0.28	0.07	14.6
5	8	100	0.70	1.40	87.5

Les essais 2 et 3 ont floculé en 24 heures et la flocculation de l'essai 3 a précédé celle de l'essai 2.

Les résultats du tableau 34 montrent que pour les concentrations moyennes en oxalate, il se forme des complexes cathodiques dont l'acidité croît avec la concentration des solutions en oxalate.

Dans ces ions complexes coexistent des groupements sulfatos et oxalatos en proportion variable suivant la concentration en sel organique. C'est ainsi que pour l'essai 4, dans le cation complexe le rapport :

$$\frac{\text{nombre de SO}_4 \text{ coordonnés}}{\text{nombre de C}_2 \text{ C}_4 \text{ coordonnés}}$$

prend une valeur de 4 et pour l'essai 5 dont la concentration en oxalate est deux fois supérieure, une valeur de 2.

CONCLUSIONS GENERALES

- CONCLUSIONS GENERALES -

=====

Les résultats que nous avons obtenus démontrant que la tendance des ions Cr^{+++} à former des complexes est nettement supérieure à celle des ions Al^{+++} . Ce résultat confirme la théorie de Hansen (60) suivant laquelle un ion métallique a d'autant plus de tendance à se dissimuler dans un radical complexe que son volume atomique est plus petit. En effet, les volumes atomiques respectifs du chrome et de l'aluminium sont 7,28 (61) et 9,25 (62).

Nous avons constaté que la formation de complexes dans les solutions aqueuses de sulfate d'alumine est très rare: seul parmi les anions étudiés, l'oxalate conduisait à des complexes stables de quelque importance. Notons que dans cette étude nous n'avons envisagé que les complexes solubles, il est possible que, dans certaines conditions, il s'en forme qui soient insolubles, mais ceux-ci étant sans intérêt pour le tannage nous les avons volontairement négligés.

Dans le cas des solutions chromiques, au contraire, nous avons démontré l'existence de toute une gamme de complexes de charge électrique et d'acidité diverses. Nous avons vu que le pouvoir complexant des anions est variable; nous avons prouvé qu'il va en croissant pour les anions que nous avons étudiés dans l'ordre suivant :



ce qui est bien d'accord avec la série établie par Stiasny (4.).

Il ne semble pas douteux que la formation d'ions complexes dans les solutions de sels métalliques ait une grande influence sur leurs propriétés tannantes et les qualités du cuir obtenu.

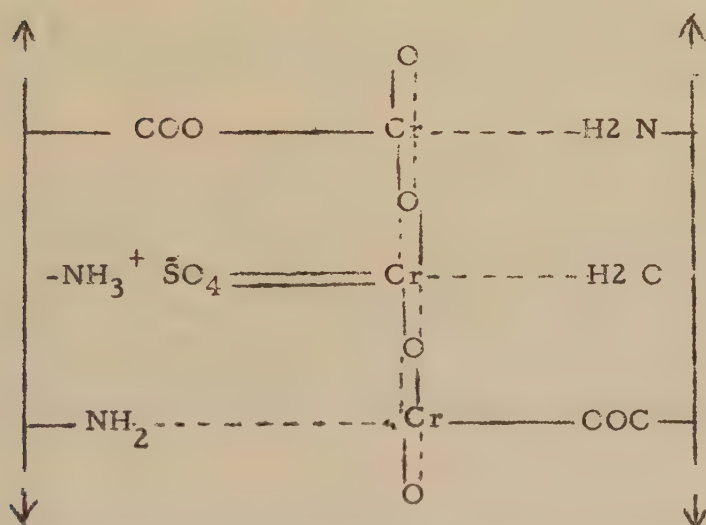
On classe généralement les diverses théories proposées comme explications du tannage au chrome en deux catégories principales : la première considère le tannage minéral comme un phénomène d'adsorption, tandis que, d'après la seconde, le cuir résulte d'une combinaison chimique de la matière tannante avec les protéines de la peau.

La théorie d'adsorption a été la première à être proposée; le mérite en revient à Knapp (63). Stiasny (64) l'a d'abord adoptée en la modifiant, puis l'a abandonnée (4) (65). Elle a été reprise par Elöd et Siegmünd (66) qui résument l'action tannante des solutions chromiques de la façon suivante: la peau commence par absorber l'acide libre de la solution, détruisant ainsi l'équilibre d'hydrolyse; il y a formation d'un sel de plus en plus basique et de moins en moins soluble qui se dépose sur les fibres collagéniques. D'après Cameron, Mac Laughlin et Adams (67) le dépôt de chrome est formé par un sel de basicité 66, 6 Sch., quelle que soit la basicité de la liqueur tannante. Cette théorie a été critiquée par de nombreux auteurs qui en ont montré les défauts. Récemment encore, Gustavson (68) a fait remarquer qu'elle était incapable d'expliquer des faits expérimentaux indiscutables, en particulier l'influence de l'addition de sels neutres et organiques sur les propriétés tannantes des solutions chromiques. Rappelons que les résultats que nous avons obtenus nous ont permis de mettre en évidence certaines lacunes présentées par cette théorie (cf, page 60).

Gustavson (57) et Kützel (58) sont les partisans les plus marquants de la théorie dite "chimique" par opposition à la théorie "physique" de l'adsorption. Pour ces auteurs, le tannage minéral ne relève pas de phénomènes de surface, mais consiste en un processus essentiellement chimique. Ils considèrent le cuir au chrome comme un complexe collagène-chrome. Cette théorie nous semble plus probable que la précédente; la difficulté réside dans le fait qu'on ne peut déterminer de façon absolue le mode de liaison du complexe tannant aux protéines de la peau: on suppose que ce complexe sert de pont entre deux chaînes protéiques adjacentes en donnant naissance à un complexe interne qui est le cuir. Il est évident que, dans cette hypothèse, le pouvoir complexant de l'atome métallique du sel de la solution a une influence considérable sur son pouvoir tannant. Dans ces conditions, on peut très bien expliquer la médiocrité du tannage aux sels d'alumine par la faiblesse de la tendance des ions Al^{+++} à former des complexes.

On sait que la peau traitée par du sulfate basique d'alumine et non rincée possède à un certain degré les propriétés d'un cuir; on peut donc admettre une certaine formation de complexes entre la peau et les sels d'alumine; mais ces complexes sont instables et sont détruits par hydrolyse au cours du rinçage, contrairement aux complexes collagène-sel de chrome. Ceci laisse supposer que les liaisons entre les sels de chrome et d'alumine et les protéines de la peau sont différentes.

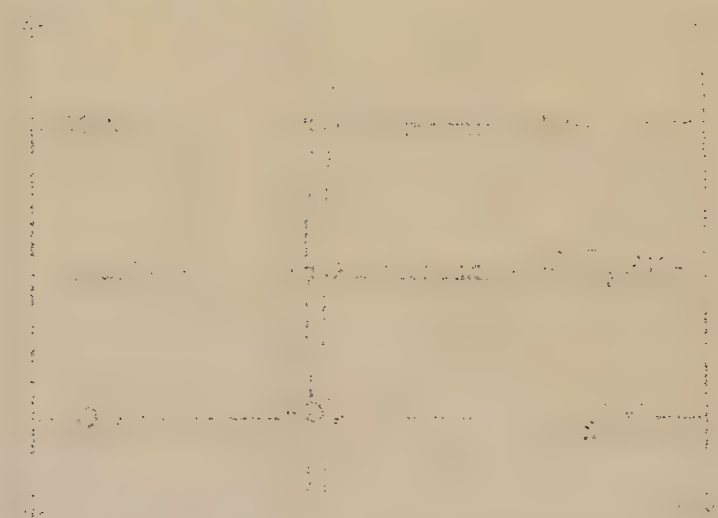
Les résultats que nous avons obtenus permettent de donner une explication à cette hypothèse. Nous avons noté plus haut (page 97 et sq) l'influence des anions coordonnés sur la résistance des cuirs à l'hydrolyse. Cette influence ne se comprend que dans le cas où ces anions jouent un rôle dans la fixation par le collagène du complexe tannant. Küntzel et Riess (58) ont supposé que l'augmentation de résistance des cuirs à l'hydrolyse constatée quand on ajoute à la solution tannante des sels complexants était due à la formation de complexes chromiques anodiques qui se lieraient par électro-valence aux groupements aminés des protéines. Ces auteurs indiquent, pour représenter un cuir au chrome résistant à l'eau bouillante, la formule schématique suivante :



Cette hypothèse est en désaccord avec nos résultats. En effet, nous avons constaté, dans nos essais de tannage avec les solutions d'alun de chrome additionnées d'oxalate, que la résistance des cuirs à l'hydrolyse diminuait quand les solutions contenaient du chrome anodique, alors qu'elle augmentait quand le chrome se trouvait sous forme de complexes cathodiques ou zérovalents. Il nous semble donc plus logique d'attribuer à ces derniers l'amélioration du cuir.

On peut interpréter de façon vraisemblable ce phénomène en supposant que les groupements acidos compris dans les complexes cathodiques et zérovalents sont fixés par covalence aux groupements basiques

The first part of the report deals with the general situation of the country. It is a very interesting and well-written account of the country and its people. The author has done a great deal of research and has written a very interesting and well-written account of the country and its people.



The second part of the report deals with the specific details of the country. It is a very interesting and well-written account of the country and its people. The author has done a great deal of research and has written a very interesting and well-written account of the country and its people.

The third part of the report deals with the specific details of the country. It is a very interesting and well-written account of the country and its people. The author has done a great deal of research and has written a very interesting and well-written account of the country and its people.

qui terminent les chaînes protéiques. On a ainsi une double fixation du complexe chromique tannant sur la substance dermique : les atomes de chrome sont liés directement aux groupements carboxyliques d'une chaîne et indirectement aux groupements aminés d'une chaîne adjacente.

Il est probable que les liaisons par électrovalence entre les groupements $-NH_3^+$ et les complexes anodiques existent, mais elles ne doivent jouer aucun rôle sur la thermolabilité du cuir : on peut supposer qu'elles sont détruites par action de l'eau bouillante.

Dans le cas du tannage ordinaire au sulfate d'alumine, les liaisons de covalence entre les groupements aminés et le complexe tannant n'existent pas, puisque, comme nous l'avons démontré, celui-ci ne contient pas d'anions coordonnés. La fixation sur les protéines de la peau ne se fait qu'avec les groupements carboxyliques, ce qui expliquerait la différence de stabilité existant entre cuirs au chrome et à l'alumine.

En conclusion, l'on peut dire que le pouvoir tannant d'un sel métallique est fonction de son pouvoir complexant : celui-ci doit être d'une valeur moyenne pour pouvoir donner naissance à des complexes cathodiques et zérovalents dont la fixation par la substance dermique augmente sensiblement la résistance à l'hydrolyse du cuir obtenu. Si le pouvoir complexant est trop faible, il conduira à un cuir de qualité médiocre. Le cas des cuirs au chrome et à l'alumine illustre bien cette hypothèse : une étude similaire du tannage au fer à ce point de vue serait d'un grand intérêt.

1000 900 800 700 600 500 400 300 200 100 0

- • • •

1. The University of Chicago Library	1. The University of Chicago Library
2. The University of Chicago Library	2. The University of Chicago Library
3. The University of Chicago Library	3. The University of Chicago Library
4. The University of Chicago Library	4. The University of Chicago Library
5. The University of Chicago Library	5. The University of Chicago Library
6. The University of Chicago Library	6. The University of Chicago Library
7. The University of Chicago Library	7. The University of Chicago Library
8. The University of Chicago Library	8. The University of Chicago Library
9. The University of Chicago Library	9. The University of Chicago Library
10. The University of Chicago Library	10. The University of Chicago Library
11. The University of Chicago Library	11. The University of Chicago Library
12. The University of Chicago Library	12. The University of Chicago Library
13. The University of Chicago Library	13. The University of Chicago Library
14. The University of Chicago Library	14. The University of Chicago Library
15. The University of Chicago Library	15. The University of Chicago Library
16. The University of Chicago Library	16. The University of Chicago Library
17. The University of Chicago Library	17. The University of Chicago Library
18. The University of Chicago Library	18. The University of Chicago Library
19. The University of Chicago Library	19. The University of Chicago Library
20. The University of Chicago Library	20. The University of Chicago Library

- | | | |
|------|-----------------------------------|---|
| (17) | Myers, Eastes et Myers | Ind. Eng. Chem. (1941) <u>33</u> , 697 |
| (18) | Boyd, Schubert et Adamson | J. A. C. S. (1947) <u>69</u> , 2818 |
| (19) | Baumann et Eichorn | J. A. C. S. (1947) <u>69</u> , 2830 |
| (20) | Schwartz, Edwards et
Boudreaux | Ind. Eng. chem. (1940) <u>32</u> , 1462 |
| (21) | Bishop | J. Phys. Chem. (1946) <u>50</u> , 6, |
| (22) | Kunin et Myers | J. A. C. S. - (1947) <u>69</u> , 2874 |
| (23) | Adams | B. P. 547.450 (1941) |
| (24) | Levesque et Craig | Ind. Eng. Chem. (1948) <u>40</u> , 96 |
| (25) | Samuelson | Svensk. Kem. Tidsk (1939) <u>51</u> , 195
(1940) <u>54</u> , 115 |
| (26) | Gustavson | Svensk. Kem. Tidsk. (1944) <u>56</u> , 14 |
| (27) | Adams | J. A. L. C. A. (1946) <u>41</u> , 552 |
| (28) | Theis et Thorstensen | J. I. S. L. T. C. (1947) <u>31</u> , 137 |
| (29) | Gustavson | J. I. S. L. T. C. (1946) <u>30</u> , 264 |
| (30) | Favre et Valson | C. R. (1872) <u>74</u> , 1023 |
| (31) | Recoura | Ann. Chim. Phys. (1895) (7) <u>4</u> , 494 |
| (32) | Denham | Z. anorg. Chem. (1908) <u>57</u> , 361 |
| (33) | Shuttleworth | J. I. S. L. T. C. (1943) <u>27</u> , 111 |
| (34) | Mézey | Thèse de doctorat, Lyon (1925) |
| (35) | Wilson et Kern | J. A. L. C. A. (1917) <u>12</u> , 445 |
| (36) | Thomas et Baldwin | J. A. C. S. (1919) <u>41</u> , 1981 |

• • • •

1. The first part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the English language.	101
2. The second part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the English language.	102
3. The third part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the English language.	103
4. The fourth part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the English language.	104
5. The fifth part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the English language.	105
6. The sixth part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the English language.	106
7. The seventh part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the English language.	107
8. The eighth part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the English language.	108
9. The ninth part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the English language.	109
10. The tenth part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the English language.	110
11. The eleventh part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the English language.	111
12. The twelfth part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the English language.	112
13. The thirteenth part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the English language.	113
14. The fourteenth part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the English language.	114
15. The fifteenth part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the English language.	115
16. The sixteenth part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the English language.	116
17. The seventeenth part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the English language.	117
18. The eighteenth part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the English language.	118
19. The nineteenth part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the English language.	119
20. The twentieth part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the English language.	120

- | | | |
|------|-------------------------------|--|
| (37) | Serfass et Theis | J. A. L. C. A. (1938) <u>38</u> , 422 |
| (38) | Wilson et Kuan | J. A. L. C. A. (1930) <u>25</u> , 15 |
| (39) | Thomas et Whitehead | J. A. L. C. A. (1930) <u>25</u> , 127 |
| (40) | Thomas et Foster | Ind. Eng. Chem. (1922) <u>14</u> , 132 |
| (41) | Gustavson | Colleg. (1926) <u>671</u> , 97 |
| (42) | Gustavson | J. A. L. C. A. (1926) <u>21</u> , 559 |
| (43) | Gustavson | Ind. Eng. Chem. (1927) <u>19</u> , 1025 |
| (44) | Wilson et Gallun | J. A. L. C. A. (1920) <u>15</u> , 273 |
| (45) | Theis | J. A. L. C. A. (1941) <u>36</u> , 449 |
| (46) | Theis et Meerbott | J. A. L. C. A. (1942) <u>37</u> , 293 |
| (47) | Mac Laughlin et Adams | J. A. L. C. A. (1942) <u>37</u> , 76 |
| (48) | Theis et Schäfer | J. Techn. Assoc. Fur. Ind. (1936) <u>7</u> , 55 |
| (49) | Thomas et Kelly | Ind. Eng. Chem. (1928) <u>20</u> , 628 |
| (50) | Meunier, Chambard et
Jamet | J. S. L. T. C. (1925) <u>9</u> , 203 |
| (51) | Fahrion | Chemiker Zeitung (1908) <u>75</u> |
| (52) | Schroöder et Paessler | Colleg. (1905) <u>181</u> , 349 |
| (53) | Riess et Papayannis | Colleg. (1933) <u>763</u> , 719 |
| (54) | Plant | J. I. S. L. T. C. (1941) <u>32</u> , 88 |
| (55) | Atkin et Thompson | "Leather Chemists Pocket Book"
Spon, (1937) 234 |

1. 1 (1911) ...

... (1911)

2. 2 (1912) ...

... (1912)

3. 3 (1913) ...

... (1913)

4. 4 (1914) ...

... (1914)

5. 5 (1915) ...

... (1915)

6. 6 (1916) ...

... (1916)

7. 7 (1917) ...

... (1917)

8. 8 (1918) ...

... (1918)

9. 9 (1919) ...

... (1919)

10. 10 (1920) ...

... (1920)

11. 11 (1921) ...

... (1921)

12. 12 (1922) ...

... (1922)

13. 13 (1923) ...

... (1923)

14. 14 (1924) ...

... (1924)

15. 15 (1925) ...

... (1925)

16. 16 (1926) ...

... (1926)

17. 17 (1927) ...

... (1927)

18. 18 (1928) ...

... (1928)

19. 19 (1929) ...

... (1929)

20. 20 (1930) ...

... (1930)

- (56) Hudson J.I.S.L.T.C. (1927) 11, 133
- (57) Gustavson "Stiasny Festschrift" (1937) 99
- (58) Küntzel et Riess Colleg. (1936) 799, 635
- (59) Gustavson J.A.L.C.A. (1931) 26, 635
- (60) Hansen Z. Anorg. Chem. (1913) 79, 322
- (61) Huttig et Brodkord Z. Anorg. Chem. (1925), 144, 347
- (62) Herg Z. Anorg. Chem. (1919) 105, 173
- (63) Khapp "Natur und Wessen der Gerberei und des Leders" Leipzig (1858)
- (64) Stiasny Colleg. (1908) 325, 337
- (65) Stiasny J.S.L.T.C. (1936) 20, 50
- (66) Elöd et Siegmund Colleg. (1932) 742, 135
- (67) Cameron, Mc Laughlin
et Adams J.A.L.C.A. (1937) 32, 98
- (68) Gustavson J. Phys. and Colloid Chem. (1947)
51, 405

ABREVIATIONS DES TITRES DES REVUES TECHNIQUES MENTIONNEES

Colleg	Collegium (Darmstadt)
Ann. Chim. Phys	Annales de Chimie et de Physique (Paris)
J. I. S. L. T. C.	Journal of the International Society of Leather Trades ' Chemists (Londres)
J. S. L. T. C.	Journal of the Society of Leather Trades ' Chemists, (Londres)
J. A. L. C. A.	Journal of the American Leather Chemists ' Association (New York)
Z. elektrochem	Zeitschrift für Elektrochemie
Ing. Eng. Chem.	Industrial and Engineering Chemistry (Easton)
J. A. C. S.	Journal of the American Chemical Society
Svensk. kem. Tidsk	Svensk Kemisk Tidskrift (Stockholm)
Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische (und allgemeine) Chemie, (Hambourg) et Leipzig)
J. Phys. Chem.,	Journal of Physical Chemistry
J. Phys. and. Colloid. Chem...	Journal of Physical and Colloidal Chemistry
J. Techn. Assoc. Fur Ind.....	Journal of Technical Association of Fur Industry.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	6
<u>CHAPITRE I :</u>	
Généralités sur les complexes-Théorie de Werner.	8
<u>CHAPITRE II :</u>	
Exposé de la méthode utilisée	13
<u>CHAPITRE III :</u>	
<u>Influence de la température et de la basification</u>	
A/Solutions d'alun de chrome	27
B/Solutions de sulfate d'alumine.....	34
<u>CHAPITRE IV :</u>	
<u>Influence de l'addition de sels neutres</u>	
A/Solutions d'alun de chrome :	
I - Addition de Na Cl	38
II - Addition de K ₂ SO ₄	45
B/Solutions de sulfate d'alumine :	
I - Addition de Na Cl	52
II - Addition de K ₂ SO ₄	55
<u>CHAPITRE V :</u>	
<u>Influence de l'addition de sels organiques</u>	
I/Addition de formiate	
A/Solutions d'alun de chrome.....	63
B/Solutions de sulfate d'alumine	81
II/Addition d'oxalate	
A/Solutions d'alun de chrome.....	85
B/Solutions de sulfate d'alumine	100
<u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	102
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	107

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

Les acides lignosulfoniques

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. PRETTE

J. COLONGE

R. PARIS

P. CHAMBARD

Président

Membres
du Jury

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

R. DOUIN

L'Assesseur,

ELEYRAUD

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 21 novembre 1951

Le Recteur,

André ALLIX

